UNIVERSITE DE NANCY FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY

pour obtenir

le DIPLOME DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Marcel CURTAT
Ingénieur des Industries Chimiques

SUJET: COPOLYMERES DE N-VINYLPYRROLIDONE ET DE DIACETONE-ACRYLAMIDE

Synthèse-Propriétés-Utilisation comme générateurs de membranes.

Soutenue publiquement le 22 Octobre 1969 devant la Commission d'Examen.

JURY:

Président : Mr. J.NEEL

Examinateurs : MM. P.HORN
M. JOZEFONVICZ

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551919_0021

UNIVERSITE DE NANCY FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE l'UNIVERSITE DE NANCY

pour obtenir

le DIPLOME DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Marcel CURTAT
Ingénieur des Industries Chimiques

SUJET: COPOLYMERES DE N-VINYLPYRROLIDONE ET DE DIACETONE-ACRYLAMIDE

Synthèse-Propriétés-Utilisation comme générateurs de membranes.

Soutenue publiquement le 22 Octobre 1969 devant la Commission d'Examen.

JURY:

Président : Mr. J.NÉEL

Examinateurs : MM. P.HORN
M. JOZEFONVICZ

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE NANCY FACULTE DES SCIENCES

Année scolaire 1969-70

Doyen : M.AUBRY
Assesseur: M.GAY

Doyens honoraires: MM.CORNUBERT-ROUBAULT

Professeurs honoraires: MM.RAYBAUD-LAFFITTE-LERAY-JOLY-LAPORTE EICHBORN-CAPELLE-GODEMENT-DUBREIL-L.SCHWARTZ-DIEUDONNE-DE MALLEMAN-LONGCHAMBON-LETORT-DODE-GAUTHIER-GOULET-OLMER-CORNUBERT-CHAPELLE-GUERIN-WAHL.

Maîtres de Conférences honoraires:MM.LIENHART-PIERRET-Melle MATHIEU.

PROFESSEURS

MM.ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	*BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique Industrielle
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	*GAY	Chimie Biologique
		STEPHAN	Zoologie
AUBRY	Chimie Minérale	*CONDE	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	*WERNER	Botanique
DUVAL	Chimie	EYMARD	Calcul Différentiel γ Intégral
FRUHLING	Physique		
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale.	*GOSSE	Mécanique Physique
		*DAVOINE	Physique (ENSMIN)
CHAPON	Chimie Biologique	HORN	Physique(1° Cycle)
HEROLD	Chimie Minérale Industrielle.	*ROCCI	Géologie
		*Mme LUMER	Mathématiques
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	DELPUECH	Chimie Physique
MALAPRADE	Chimie		
*MANGENOT	Botanique		

N... Chimie Biologique
N... Mécanique Appliquée
N... Analyse Supérieure

.../...

N ... Méthodes Mathématiques de la Physique
N ... Mécanique Rationnelle.

(*) Professeur titulaire à titre personnel.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C.EPINAL
MM.GUDEFIN	Physique
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie animale
MARI	Chimie (ISIN)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du solide
FLECHON	Physique P.C.
Mle HUET	Mathématiques C.B.G.
VIGNES	Métallurgie
MM.BALESDENT	Thermodynamique Chimie Appliquée(ENSIC)
BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
JANOT	Physique P.C.(EPINAL)
CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles.
MAINARD	Physique M.P.
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique Expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JURAIN	Géologie C.G.G.

MAITRES DE CONFERENCES

MM.JOZEFONVICZ	Physico-Chimie
RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
VILLERMAUX	Génie Chimique
METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)
PAIR	Mathémat.Appliquées
BAUMANN	Physique 1er Cycle
DURANT	Physique
GRANGE	Physique ISIN
DEPAIX	Probabilités γ Statistiques.
BAVEREZ	Chimie ENSIC
CHAMBON	Exploitation Minière(MINES)
HUSSON	Physique ENSEM
MM.WEISSLINGER	Physique
GERL	Physique
ROQUES	Chimie Minérale
FERRIER	Mathématiques
N...(ISIN)	Mécanique des fluides
N...	Mécanique (ISIN)
N...	Mathématiques
N...	Mathématiques P.C.
N...	Mathématiques C.B.G.
N...	Physiologie animale
N...	Mathématiques M.P.

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM.AMARIGLIO, COEURE, DAVRAINVILLE,GILORMINI,GIRARDEAU, HILY,MAURIN,NOVERRAZ,OVAERT,RUYER,WEBER.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Industrielle que dirige Monsieur le Professeur J.NEEL.

Je suis très heureux d'exprimer ici ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur J.NEEL qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire. Sa bienveillante attention et ses nombreux conseils ont été pour moi une aide très précieuse.

Que Monsieur P.HORN ainsi que Monsieur M.JOZEFONVICZ, Professeurs à la Faculté des Sciences de NANCY, trouvent ici l'expression de mes remerciements pour avoir bien voulu accepter d'examiner mon travail.

Celui-ci a pu être effectué grâce à l'aide matérielle du Centre National de la Recherche Scientifique. J'en remercie Monsieur le Directeur Général de cet Organisme, ainsi que Monsieur le Professeur P.SIGWALT qui a accepté de me parrainer.

Ce travail qui s'insère dans l'Action Concertée Chimie Macromoléculaire (Membranes) a été entrepris grâce à l'initiative de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique. L'aide bienveillante dont nous avons pu ainsi bénéficier nous a permis d'acquérir rapidement les installations propres à cette étude.

Mes remerciements s'adressent à tous mes camarades de laboratoire qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Il m'est agréable de remercier tout particulièrement Madame J. JOZEFONVICZ qui a su, dès son arrivée au laboratoire, me faire bénéficier de son expérience. Ses conseils reçus lors de fréquentes discussions ont été pour moi un appui précieux.
Je ne saurais oublier l'aide que m'a apportée Mme HOFFNUNG à qui je dois la réalisation matérielle de ce manuscrit.

COPOLYMERES DE N-VINYLPYRROLIDONE et de DIACETONE-ACRYLAMIDE.

Synthèse-Propriétés-Utilisation comme générateurs de membranes.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

SECTION I - Copolymérisation de la N - vinyl-pyrrolidone et du diacétone-acrylamide

1 - Généralités sur la copolymérisation 7

1-1 Caractères propres aux réactions de copolymérisation 8

1-2 Composition des copolymères 11

1-3 Homogénéité des copolymères 13

2 - Copolymères de N - vinyl-pyrrolidone et de diacétone-acrylamide 17

2-1 Monomères 17

2-2 Copolymérisation 19

2-2-1 Conditions opératoires
2-2-2 Caractérisation des copolymères
2-2-3 Cinétique de copolymérisation

2-3 Résultats 23

2-4 Commentaire des résultats 32

SECTION II - Membranes obtenues par réticulation d'un copolymère de N - vinyl-pyrrolidone et de diacétone-acrylamide

1 - Réticulation du copolymère 38

1-1 Réactifs réticulants 38

1-2 Réaction de réticulation 39

2 - Obtention de membranes réticulées 44

3 - Contrôle des films obtenus 44

3-1 Mesure du coefficient de perméabilité 45

3-2 Caractéristiques des films obtenus 47

4 - Commentaire des résultats 48

SECTION III - Utilisation des films obtenus comme écrans sélectifs

1 - Généralités sur les transferts à travers les membranes 55

1-1 Aperçu sur les travaux antérieurs 55

1-2 Lois générales de la perméation 56

1-2-1 Diffusion gazeuse
1-2-2 Pervaporation
1-2-3 Dialyse

1-3 Paramètres qui déterminent la perméabilité d'une membrane organique 64

1-4 Problèmes particuliers à l'hémodialyse 65

2 - Utilisation des films obtenus en dialyse 68

2-1 Appareil utilisé 68

2-2 Résultats obtenus 69

2-2-1 Influence de la réticulation
2-2-2 Influence du taux de V.P.
2-2-3 Influence du Soluté

2-3 Commentaire des Résultats 74

3 - Utilisation des films obtenus en pervaporation 80

3-1 Appareillage utilisé 80

3-2 Résultats obtenus 81

3-3 Commentaire des Résultats 83

CONCLUSION 85

BIBLIOGRAPHIE 89

INTRODUCTION

L'emploi de membranes organiques pour fractionner des mélanges par diffusion sélective est un moyen auquel on a eu recours depuis longtemps et la dialyse en constitue un des aspects les plus anciennement connus. Aujourd'hui, la disposition d'un grand nombre de polymères artificiels et synthétiques chimiquement différents ainsi que les informations que l'on possède sur la structure des systèmes macromoléculaires solides ou gélifiés permettent de maîtriser en partie certains des paramètres qui déterminent la perméabilité des films organiques vis à vis des divers réactifs auxquels ils peuvent être exposés.

Cette situation est à l'origine de l'intérêt que soulèvent actuellement les membranes et les montages qui permettraient éventuellement de les utiliser pour effectuer des fractionnements qui demeurent difficiles lorsque l'on a seulement recours à des procédés plus classiques.

On peut attendre des écrans organiques qu'ils rendent des services dans des domaines très diversifiés et qui dépendent au moins en partie de leur nature chimique.

Les membranes polyélectrolytiques qui constituent des réseaux fixes porteurs de sites électriquement chargés sont capables de ralentir la diffusion des ions mobiles de signe opposé. Ces caractéristiques les rendent aptes à être utilisées comme diaphragmes dans les électrodialyseurs et dans les générateurs électriques.

.../...

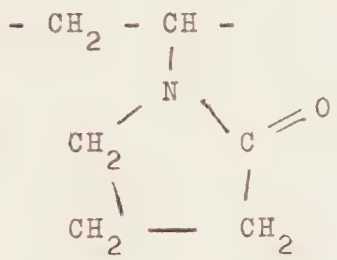
Les pellicules confectionnées à partir de polymères chimiquement inertes sont approximativement équivalentes à des tamis moléculaires et leur sélectivité est surtout conditionnée par leur texture ainsi que par la taille et la forme des molécules à transferer . Principalement diffusionnels, les transports observés dans ces conditions sont accélérés à haute température ce qui conduit à choisir de préférence des espèces thermostables dont la perméabilité demeure suffisante comme les silicones, les polymères fluorés et certaines polyoléfines stéréorégulières.

A l'opposé, les polymères doués d'un caractère polaire marqué sont généralement trop sensibles à l'action des réactifs extérieurs pour rester inaltérés en leur présence. A leur contact, le film organique gonfle en formant une lame pratiquement continue qui se comporte comme une couche liquide lors d'une extraction. La sélectivité de la pellicule ainsi interposée est alors principalement déterminée par les solubilités relatives des espèces chimiques que l'on se propose de séparer. Les interactions moléculaires comme les forces dipolaires et les liaisons hydrogène qui ont une grande influence sur le pouvoir solvant d'un liquide organique sont donc également des facteurs qu'il est important de considérer pour interpréter le comportement de telles membranes.

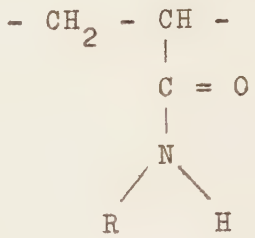
Ce dernier aspect de la question a plus particulièrement attiré notre attention et nous a conduit à effectuer quelques essais avec certains polymères synthétiques présentant une forte densité de sites nucléophiles capables de jouer un rôle d'accepteur de proton dans une liaison hydrogène. De telles espèces, que nous désignerons dans la suite sous le nom général de polybases de LEWIS, peuvent être obtenues en accumulant sur une même structure macromoléculaire certains groupes comme la fonction amide N- disubstituée. Tel est le cas de certains polymères déjà bien connus comme la poly N- vinyl pyrrolidone et de

certains autres composés qui peuvent être synthétisés facilement comme les polyacrylamides N- disubstitués.

Sur le plan pratique, la confection de membranes à partir de telles substances présente des difficultés qui sont dues à leur faible tenacité mécanique et à leur trop grande sensibilité vis à vis de nombreux solvants. Nous avons cherché à remédier à cet inconvénient en ayant recours à des copolymères dont une fraction seulement des motifs était constituée par des segments N- vinyl pyrrolidone I, le complément étant apporté par des résidus acrylamide du type II, capables de réagir ultérieurement sur un agent réticulant comme un diisocyanate.



I



II

Pour atteindre le but ainsi fixé, nous avons dû résoudre successivement de nombreux problèmes.

En premier lieu, il nous a fallu trouver les conditions dans lesquelles il est possible d'associer le dérivé vinylique I et un réactif du type II en un copolymère contenant des proportions voisines des

deux co-monomères.

Nous avons eu ensuite à choisir l'acrylamide II afin d'obtenir un copolymère homogène en composition chimique de façon à disposer par la suite d'une matière première filmogène dont les caractéristiques soient constantes.

Lors de la sélection de l'agent réticulant, nous avons éliminé les diisocyanates trop peu réactifs et également ceux qui conduisaient à la formation de films rigides et fragiles. Nous avons au contraire retenu ceux qui, capables de réagir en milieu très concentré à température moyenne au moment même où l'on forme la membrane par évaporation d'un collodion préalablement étalé sur une surface plane, permettent ainsi de préparer des pellicules relativement convenables.

Les membranes, qui sont ainsi obtenues par un procédé essentiellement discontinu sont généralement de petites dimensions (10 X 10 cm^2 environ). On ne peut donc pas les considérer comme des éprouvettes dont la texture soit très régulière et nous avons jugé utile de les trier avant tout essai de dialyse ou de pervaporation en en mesurant la perméabilité à l'eau sous pression et en ne conservant que les films de caractéristiques voisines.

En prenant ces précautions, il est possible de mesurer des coefficients de dialyse et des vitesses de pervaporation avec une précision suffisante pour établir un classement significatif des différentes espèces dont on étudie le transfert. Ces résultats permettent d'apprécier dans quelle mesure la nature chimique du polymère qui constitue une membrane peut déterminer le comportement de celle-ci lorsqu'elle est utilisée comme écran dans un montage de dialyse ou de pervaporation.

Le plan du rapport qui va suivre correspond aux diverses préoccupations qui viennent d'être successivement évoquées.

<u>Section I</u> : Copolymérisation de la N- vinyl-pyrrolidone et du diacétone-acrylamide.

<u>Section II</u> : Membranes préparées par réticulation d'un copolymère de N- vinyl-pyrrolidone et de diacétone-acrylamide.

<u>Section III</u> : Utilisation des films obtenus comme écrans sélectifs.

SECTION I

COPOLYMERISATION DE LA N- VINYL-PYRROLIDONE ET DU DIACETONE-ACRYLAMIDE.

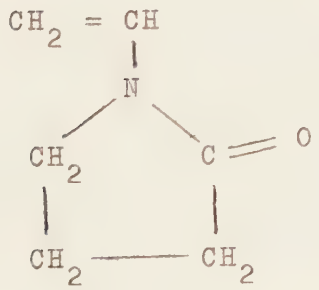
SECTION I

COPOLYMERISATION DE LA N- VINYL-PYRROLIDONE ET DU DIACETONE-ACRYLAMIDE.

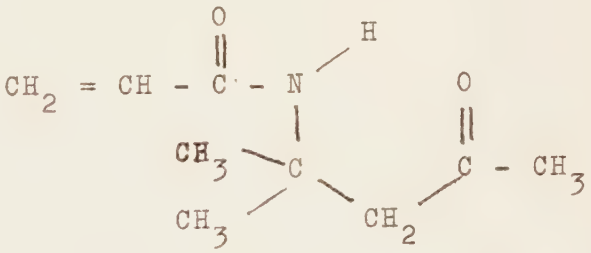
1 - GENERALITES SUR LA COPOLYMERISATION

L'étude de la copolymérisation radicalaire ne commença qu'avec MAYO, WALLING et coll. en 1944 ([1-2]). Elle a conduit à la notion de rapports de réactivité, ceux-ci caractérisant la vitesse de formation des radicaux de chacune des espèces moléculaires considérées. Les méthodes classiques de copolymérisation ne permettent généralement pas d'obtenir des produits homogènes ; les copolymères formés présentent plusieurs polydispersités en masse moléculaire, en composition chimique et en structure. Or une étude des propriétés en solution ou à l'état solide doit de préférence être effectuée sur des échantillons homogènes.

Les copolymères de N - vinyl pyrrolidone (V.P.) et de diacétone acrylamide (D.A.A.) n'ont fait l'objet, jusqu'à présent, d'aucune étude approfondie.



N-Vinylpyrrolidone(V.P.)



N-(diméthyl-1,1 oxo-3 butyl) acrylamide
ou diacétone acrylamide(D.A.A.)

approximation que les monomères sont consommés essentiellement dans les réactions de propagation. Les vitesses de disparition des monomères sont alors données par les relations :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{paa}\ Pr^{\bullet}\ A + k_{pba}\ Qr^{\bullet}\ A$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{pab}\ Pr^{\bullet}\ B + k_{pbb}\ Qr^{\bullet}\ B$$

où A et B sont les concentrations des monomères, $Pr^{\bullet}$ et $Qr^{\bullet}$ étant celles des radicaux.

Le rapport du nombre de moles des deux monomères entrant à chaque instant dans le copolymère est alors donné par :

$$n = -\frac{d[A]}{dt} \Big/ -\frac{d[B]}{dt}$$

En appliquant l'hypothèse d'état quasi stationnaire pour les radicaux du type $Pr^{\bullet}$ ce qui implique la même hypothèse pour les radicaux du type $Qr^{\bullet}$ (3).

La composition du copolymère s'exprime en fonction de la composition du mélange par la relation :

$$n = \frac{[A]}{[B]} \times \frac{r_a}{r_b}\frac{[A] + [B]}{[B] + [A]}$$

La relation (1) est souvent désignée par l'expression "équation

de composition du copolymère"([3]). La composition du copolymère varie donc au cours de la réaction avec les concentrations des monomères. Ceci est à l'origine de l'hétérogénéité de composition observée pour les copolymères lorsque la polymérisation n'est pas arrêtée à de faibles taux de conversion. Pour certains couples de monomères il existe une composition particulière du mélange réactionnel à partir de laquelle on obtient un copolymère de même composition, c'est le cas des "copolymères azéotropes" ([3]).

Enfin le degré de polymérisation, c'est-à-dire la longueur moyenne des chaînes dépend de la vitesse d'amorçage. Dans le cas de production catalytique de radicaux libres, v_i est une fonction linéaire de la composition du mélange de monomères. L'expression du degré de polymérisation est la même que dans le cas d'un seul monomère et, de ce fait, les paramètres tels que la température, la concentration en catalyseur ont la même influence. Les copolymères présentent le plus souvent, comme les homopolymères, une dispersion des masses moléculaires.

I-2 Composition du copolymère

La détermination des rapports de réactivité nécessite l'utilisation d'une méthode d'analyse permettant de définir les rapports respectifs de chacun des motifs monomériques dans le copolymère. Le calcul des rapports de réactivité n'est valable qu'à partir de mesures effectuées en début de réaction pour des taux de conversion de 10% à 20%. Il en résulte que la connaissance de r_a et r_b ne permet pas de définir la composition du copolymère final avec une bonne précision lorsque le taux de conversion atteint une valeur élevée. Aussi était-il indispensable de mettre au point une ou plusieurs méthodes d'analyse afin de déterminer la composition de chaque copolymère synthétisé. En outre, le copolymère V.P. - D.A.A. n'ayant fait jusqu'à présent l'objet

d'aucune étude, son utilisation nécessitait de notre part une définition rigoureuse de ses caractéristiques.

Nous avons porté notre attention plus particulièrement sur les déterminations suivantes :

- composition chimique
- structure topochimique (statistique ou séquencé)
- homogénéité de la composition chimique
- dispersion des masses moléculaires

Les méthodes de détermination de la composition chimique d'un copolymère font intervenir les propriétés chimiques ou physicochimiques de l'un ou des deux monomères. Nous les avons utilisées afin de voir d'une part, si elles donnaient des résultats compatibles et, d'autre part, si l'une d'entre elles pouvait être retenue pour sa plus grande rapidité. Ces méthodes d'analyse sont :

- l'analyse chimique : dosage des fonctions cétoniques
- les analyses spectrophotométriques ultraviolette et infrarouge.
- la détermination de l'indice de réfraction des solutions de copolymère.

Les deux premières méthodes couramment employées seront rapidement examinées dans le chapitre suivant; quant à la dernière, il semble nécessaire de rappeler brièvement son principe.

La réfractométrie est en fait la plus souvent utilisée pour déterminer les incréments d'indice de réfraction indispensables lors des mesures de masse moléculaire par diffusion de la lumière ([4]). Dans un solvant donné, l'incrément d'indice de réfraction $^{\nu}C$ d'un copolymère dépend de sa composition chimique x ([5]). Il est lié aux

.../...

incréments d'indice des deux homopolymères, ν_A et ν_B, par la relation :

$$\nu_C = x\,\nu_A + (1-x)\,\nu_B \qquad (2)$$

La méthode utilisée consistait à mesurer par interférométrie la différence d'indice de réfraction entre le solvant pur et des solutions de copolymère et des deux homopolymères, de concentrations connues, dans ce même solvant. Par ailleurs l'incrément d'indice d'une solution de polymère varie linéairement avec l'indice des solvants ([6 - 7]). Il devient alors possible, après avoir établi expérimentalement les droites de variation d'incrément d'indice relatif à chacun des homopolymères en fonction de l'indice des solvants, de déterminer les valeurs de ν_A et ν_B dans un solvant donné par la seule mesure de l'indice de celui-ci. La mesure de l'incrément d'indice du copolymère dans ce même solvant permet alors de déterminer la composition chimique, seule inconnue de la relation ([2]).

I - 3 Homogénéité des copolymères

Les indications relatives à la structure du copolymère et à son homogénéité de composition chimique ont été essentiellement obtenues en utilisant la méthode, maintenant classique, de la diffusion de la lumière. De plus, cette méthode permettait d'évaluer la dispersion des masses moléculaires à condition de déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre par osmométrie. Dans le cas d'un copolymère la détermination des masses moléculaires moyennes en poids du copolymère $\overline{M_W}$, et de constituants A et B du copolymère $\overline{M_A}$ et $\overline{M_B}$, met en jeu une méthode spécifique aux copolymères.

En effet, pour une solution d'homopolymère de concentration C, le

rapport de l'intensité diffusée par unité de volume I_θ dans une direction donnée à l'intensité E du faisceau incident est donnée par :

$$\frac{I_\theta}{E} = \frac{2\pi^2 n^2}{N\lambda^4} \cdot \overline{M_W} \cdot \nu^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

où n = indice de réfraction du solvant

N = nombre d'Avogadro

λ = longueur d'onde dans le vide de la radiation utilisée

ν = l'incrément d'indice de réfraction de l'homopolymère dans le solvant considéré.

$(1+\cos^2\theta)$ = le facteur de correction qui intervient lorsqu'on opère en lumière naturelle.

θ = angle entre le faisceau incident et la direction observée.

Cette relation permet de déterminer la masse moléculaire moyenne en poids, $\overline{M_W}$, à partir de l'intensité diffusée et de l'incrément d'indice de réfraction.

Dans le cas des copolymères, la méthode proposée par BUSHUK et BENOIT ([5]) tient compte du fait que la loi d'additivité (eq. 2) est utilisable. Les nombreuses mesures de x faites en appliquant cette formule ont toujours été en accord avec les résultats obtenus par d'autres techniques, ce qui justifie l'utilisation de cette formule. En reportant la valeur de c dans la relation ([3]) on obtient une valeur de M, qui dépend de ν_A et ν_B, appelée masse apparente. Lorsque le copolymère est polydispersé en composition, l'intensité de la lumière diffusée par les macromolécules varie en fonction de la composition chimique de celles-ci. La masse moléculaire apparente ainsi déterminée, proportionnelle à l'intensité de lumière diffusée, dépend de la nature du solvant et sa variation reflète la polydispersité de composition du copolymère ([4-5-8-9]).

.../...

Selon les auteurs cités, l'expression de la masse apparente peut se mettre sous la forme :

$$M_{ap} = \overline{M_W} + 2\,P.\ \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_c} + Q\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_c}\right)^2$$

La parabole représentant la variation de M_{ap} en fonction de $\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_c}$ dans différents solvants est dite "parabole des masses". De celle-ci on tire : $\overline{M_W}$, $\overline{M_A}$ $\overline{M_B}$ $P/\overline{M_W}$ et $Q/\overline{M_W}$ (cf. fig. 1)

La concavité de cette parabole est d'autant plus accentuée que l'échantillon étudié est polydisperse en composition chimique, elle est nulle lorsque l'échantillon est monodisperse en composition chimique. Il en résulte que la connaissance des rapports $P/\overline{M_W}$ et $Q/\overline{M_W}$ caractérise de façon quantitative la polydispersité de composition ; ils sont nuls lorsque le copolymère est monodisperse en composition chimique.

La diffusion de la lumière permet de caractériser la structure d'un copolymère ([6]) par la détermination du rayon de giration apparent, R_{ap}, dans différents solvants. La fonction $M_{ap}\ R_{ap}^2$ est représentée en fonction de $y = \bar{x}\ \nu_A/\nu_B$ en abscisse par une parabole dite "parabole des rayons de giration". Selon la concavité de cette parabole on peut distinguer les mélanges d'homopolymères des copolymères statistiques et les copolymères séquencés (fig. 1). En particulier, lorsque la parabole présente une concavité tournée vers le haut, le produit étudié contient des copolymères statistiques.

La connaissance de $\overline{M_W}$ et de la masse moléculaire moyenne en nombre, $\overline{m_N}$, permet de caractériser la dispersion des masses d'un polymère. En effet, l'indice de polydispersité $\gamma = \overline{M_W}/\overline{m_N}$ est égal à 1 lorsque le polymère est homogène en masse, il devient supérieur à 1 et croît en fonction du degré d'hétérogénéité du polymère.

L'osmométrie est la méthode la plus courante de détermination de $\overline{m_N}$. Dans le cas de solutions diluées de polymère, la pression osmotique

réduite, π/c, s'exprime en fonction de la concentration, c, par la relation :

$$\pi/_c = \frac{RT}{\overline{m}_N}\left[1 + A_2C + \ldots\right] \qquad (5)$$

où A_2 est le second coefficient du viriel. L'extrapolation à concentration nulle permet de déterminer $\overline{m}_N$.

2 - COPOLYMERES DE N - VINYL PYRROLIDONE ET DE DIACETONE ACRYLAMIDE.

2 - 1 - MONOMERES

2-1-1 N - VINYL PYRROLIDONE

La N - vinyl pyrrolidone (V.P.), fournie par la Société BAYER, était distillée sous pression réduite d'azote (env. 1 mm Hg) à la température de 60° C, en présence d'hydroquinone. La colonne de distillation à bande tournante "Verre et Technique" V.T. était utilisée pour cette opération. Son efficacité est de l'ordre de 30 plateaux théoriques, à vitesse de rotation maximum, pour le mélange de cis et trans décaline, sous une pression de 40 mm de Hg.

La pureté de la V.P. ainsi obtenue était contrôlée par son point de fusion : F = 14°C et par son indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,5130$. Elle était stockée dans un flacon étanche, à l'abri de la lumière, et à une température voisine de 5°C.

2-1-2 N - (diméthyl-1,1 oxo-3 butyl) acrylamide ou Diacétone acrylamide.

Le Diacétone acrylamide (D.A.A.) était synthétisé selon la méthode de L.E. COLEMAN et J.F. BORK ([10]). Elle consiste à faire réagir l'acide sulfurique concentré (2,4 moles) sur un mélange d'acétone (2,4 moles) et d'acrylonitrile (1 mole) préalablement purifiés par distillation. Le mélange réactionnel, maintenu à 50-60° C pendant 4 heures, était ensuite neutralisé par 500 ml de soude à 25% en solution aqueuse. La

température était alors maintenue au voisinage de 10°C. Enfin l'extraction de la phase organique était faite au moyen de 1 l de benzène.

La solution benzénique à laquelle on ajoutait de l'hydroquinone (environ 2%) était ensuite distillée sous pression réduite d'azote (env. 15 mm Hg) jusqu'à 80°C. pour la débarrasser des produits initiaux n'ayant pas réagi, du benzène et de l'eau. Le résidu était distillé sous pression réduite d'azote (environ 1 mm Hg). La fraction passant entre 80 et 120°C était recueillie.

Le D.A.A. était ensuite purifié par dissolution dans un poids égal de benzène et précipitation par un grand excès d'éther de pétrole glacé (fraction C_5 - C_6). Après 3 de ces opérations on obtenait un produit sous forme de très fines aiguilles blanches qui était séché sous vide (env. 0,5 mm Hg).

La pureté du D.A.A. était contrôlée par son point de fusion : F = 53°C, et par son spectre infrarouge effectué sur des pastilles de KB_r - D.A.A. qui présentait les bandes caractéristiques rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Bandes d'absorption du D.A.A.

Fréquences d'absorption en cm^{-1}	Type de bande
3270	ν N-H
2940	ν C-H
1740	ν >C=O cétone
1645	ν >C=O amide
1595	ν C=C
1540	ν C-N + δ N-H amide II
1470-1380	$\delta_s CH_3$ et $\delta_{as} CH_3$
990-910	δ C-H vinyl

.../...

La solubilité du D.A.A. est très grande dans les solvants suivants eau, éthanol, 1 Hexanol, acétone, acétate d'éthyle, benzène (100 g/ 100 g de solvant) ; elle est très faible dans l'heptane (1 g/100 g) et dans l'éther de pétrole (0,1 g/100 g).

Le D.A.A., bien que stable à l'air ambiant, était conservé sous vide en présence de Silicagel.

2-1-3 Solvants

Tous les solvants utilisés étaient distillés à l'aide d'une colonne de garnissage dont l'efficacité était de l'ordre de 40 plateaux théoriques.

Benzène - Le dosage par chromatographie en phase gazeuse révélait une teneur en eau de l'ordre de 5 p.p.m.

Ether de pétrole - Le distillat était recueilli jusqu'à 69°C afin de se limiter à la fraction $C_5 - C_6$.

2 - 2 . COPOLYMERISATION

2-2-1 Conditions opératoires

Les réactions de copolymérisation radicalaire de la V.P. et du D. A.A. ont été effectuées en solution benzénique à la température de 80°C en présence de ε,ε'azoisobutyronitrile. En effet, le benzène étant un très bon solvant de chacun des monomères et du copolymère il convenait parfaitement pour effectuer ces réactions en phase homogène.

Des séries d'essais ont été effectuées à partir de solutions benzéniques de V.P. et de D.A.A. Les concentrations de ces solutions étaient de 2,5 et 5 g de monomères pour 100 ml de solvant.

La solution introduite dans un ballon muni d'un refrigérant ascendant et d'un tube barbotteur était portée à 80° ± 0,2 et désoxygénée par barbottage d'azote pendant 1 heure. L'initiateur de polymérisation était ensuite ajouté à raison de 0,5% par rapport au poids des monomères, la réaction était menée pendant 48 heures.

Des essais ont été effectués pour déterminer la cinétique des réactions de copolymérisation. Pour cela nous sommes parti de plusieurs mélanges de composition initiale différente et nous avons mesuré les quantités de copolymère formées à chaque instant. Grâce aux premières fractions des copolymères obtenues nous avons pu déterminer la valeur des rapports de réactivité.

Précipitation

Les copolymères étaient séparés du mélange réactionnel par précipitation dans l'éther de pétrole sous forte agitation.

Ensuite ils étaient filtrés, lavés à l'éther de pétrole, et séchés sous vide (env. 1 mm Hg) pendant 3 jours.

Dans le but de débarrasser les copolymères des résidus oligomériques et de la P.V.P. qui pouvaient s'y trouver, ils étaient redissous à chaud dans le benzène puis précipités, lavés, séchés comme précédemment. Cette opération effectuée 3 fois conduisait à l'obtention des copolymères qui étaient étudiés par la suite.

Le rendement, en copolymère sec, en fin d'opération était de l'ordre de 80%.

2-2-2 Caractérisation des copolymères

2-2-2-1 Détermination de la composition

La microanalyse donnant des résultats trop incertains en ce qui concerne le dosage de la V.P. ([11]) nous avons expérimenté plusieurs méthodes de détermination de composition chimique qui sont :

- l'analyse fonctionnelle ([12])
- la spectrophotométrie ([13 à 16]) infrarouge et ultraviolette
- la réfractométrie.

2-2-2-2 Solubilité

Le copolymère V.P. - D.A.A. est du type polybase de LEWIS. Le D.A.A. possédant un groupe carbonyle convenablement placé pour saturer le dipôle N-H ne doit pas donner lieu au processus d'autoassociation.

Le comportement des homopolymères de V.P. et de D.A.A. et du copolymère V.P. - D.A.A. a été étudié dans différents solvants usuels, à la concentration de 1 g pour 100 ml, à 25° pendant 12 heures.

2-2-2-3 Détermination des masses moléculaires moyennes

- Masse Moléculaire moyenne en nombre

Les mesures de masse moléculaire moyenne en nombre ont été effectuées au moyen d'un osmomètre du type PINNER et STABIN ([17]) équipé de membranes "Pecel 600 grades". L'alcool à 95° était utilisé comme solvant, les concentrations en copolymère étaient comprises entre 10^{-2} et 10^{-3} g. ml^{-1} .

Masse moléculaire moyenne en poids

Les mesures de diffusion de la lumière ont été effectuées à l'aide d'un photogoniodiffusiomètre de WIPPLER et SCHEIBLING ([18]) fabriqué par Sofica. La longueur d'onde de la lumière incidente utilisée était celle de la raie verte du mercure, $\lambda = 5461$ Å . Les mesures ont été faites à 25°± 0,05 , le benzène était choisi comme étalon ([19]). Les valeurs des incréments d'indice de réfraction et les indices de réfraction ont été déterminés par réfractométrie. Les solutions de copolymère étudiées avaient une concentration variant de 1 à $5.\ 10^{-3}$ g. ml $^{-1}$. L'intensité de la lumière diffusée par ces solutions et le solvant était mesurée pour une série d'angles de diffusion compris entre 30° et 150°. Les masses moléculaires apparentes et les rayons de giration apparents ont été déterminés à partir de la double extrapolation graphique à angle de diffusion et à concentration nuls selon la méthode de ZIMM ([20]).

2-2-3 Cinétique de Copolymérisation

Ces mesures ont été faites à partir de solutions dont la concentration totale en monomères était de 2,5 g / 100 ml de benzène. La température de réaction était maintenue à 80° ± 0°2 . La détermination du degré d'avancement était faite à partir de la mesure de la quantité de copolymère formé. Pour cela on prélevait à intervalles de temps connus 10 ml du mélange réactionnel, que l'on ajoutait à 100 ml d'éther de pétrole. Le copolymère précipité était séparé du mélange, solvant + précipitant, par centrifugation à 2500 tours/mn. Le résidu était ensuite séché sous vide pendant 12 heures et pesé.

2 - 3 - RESULTATS

2-3-1 Obtention du copolymère

Plusieurs séries d'essais ont été effectuées en faisant varier, d'une part, la concentration totale des monomères dans la solution benzénique et, d'autre part, le rapport pondéral x_o des deux espèces A et B dans le mélange initial $x_o = A/(A + B)$ avec A = D.A.A. et B = V.P. La polymérisation était interrompue lorsque le taux de conversion atteignait 90% environ.

Sur la figure (2) sont portées les courbes représentant l'évolution de la composition chimique, x, du copolymère isolé en fonction du rapport x_o caractéristique de la solution initiale. Les deux tracés correspondent respectivement à des concentrations totales de 2,5 et 5 g des monomères dans 100 ml de solvant.

On constate qu'ils sont linéaires et passent par l'origine.

2-3-2 Caractérisation des copolymères

2-3-2-1 Composition chimique

Les différentes méthodes expérimentées sur un même échantillon de copolymère désigné par E_4 sur la figure (2) ont conduit aux résultats suivants :

Analyse chimique

Le dosage des fonctions cétoniques du P.D.A.A. pur, en solution alcoolique, par le chlorhydrate d'hydroxylamine ont montré que l'on ne dosait que 92% de celles-ci. L'augmentation de la durée du reflux n'a pas permis d'atteindre un degré d'avancement plus élevé. Nous avons

donc supposé qu'il fallait multiplier par le facteur 100/92 = 100/degré d'avancement de la réaction avec le P.D.A.A. pur, les résultats obtenus lors de la détermination du taux de D.A.A. dans le copolymère.

Pour l'échantillon étudié nous avons trouvé : concentration pondérale en D.A.A. = 36,5%.

Dosages spectrophotométriques.

La spectrophotométrie a souvent été utilisée pour déterminer la composition chimique des copolymères ([13 à 16]). Le coefficient d'extinction moléculaire ε_{copo} du copolymère à une longueur d'onde donnée est :

$$\varepsilon_{copo} = x\,\varepsilon_A + (1 - x)\,\varepsilon_B$$

ε_A et ε_B étant les coefficients d'extinction moléculaire des homopolymères A et B.

Il nous a été possible de construire les courbes d'étalonnage à partir de mélanges connus des homopolymères pour les bandes d'absorption choisies à λ = 2870 Å (ultra-violet) et ν = 1537cm^{-1} (infra-rouge)

Spectrophotométrie ultra-violette

L'une des bandes d'absorption de la fonction cétonique du P.D.A.A. correspondant à la transition $n \longrightarrow \pi^*$ se situe à λ = 2870 Å . Dans le domaine de concentration étudié nous avons vérifié que la loi de BEER était suivie. A partir de la courbe d'étalonnage nous avons déterminé le coefficient d'extinction moléculaire du P.D.A.A.,

La composition chimique des copolymères exprimée en fraction pondérale (x) de D.A.A. est alors donnée par la relation :

$$\varepsilon_{P.D.A.A.} = 41 \text{ mole}^{-1}\,\text{l.cm}^{-1}$$

.../...

$$x = \frac{D - 0,065}{0,9} \cdot \frac{0,4}{C}$$

où D = densité optique à 2870 Å et C = concentration (g/100 ml) de la solution analysée.

Pour l'échantillon E_4 nous avons obtenu x = 38%. Le spectrophotomètre BECKMAN type DK 2 A a été utilisé pour ces mesures, la précision est de l'ordre de ± 3%.

Spectrophotométrie infrarouge

L'étude des spectres des homopolymères P.V.P. et P.D.A.A. et du copolymère V.P. - D.A.A. à l'état de films laissait supposer qu'il était possible de faire des dosages dans l'un des domaines suivants :

fréquence d'absorption en cm^{-1}	type de bande
3370	ν_{N-H}
1537	Amide II ($\delta_{N-H}+\nu_{C-N}$)
1420 avec épaulement à 1440	Méthylène en α d'un carbony-
1290 avec épaulement à 1270	$\nu_{C-N}+\delta_{C-C}$ intracyclique (2le.)

Parmi toutes les absorptions enregistrées plusieurs sont inutilisables pour un dosage, soit en raison d'un recouvrement partiel par d'autres bandes, soit parce que l'étalonnage s'avère trop difficile.

Au contraire, des conditions satisfaisantes se trouvent réunies dans le cas du maximum d'absorption localisé à 1537 cm^{-1}, lequel correspond à la bande connue sous le nom de "Amide II", qui est

.../...

une combinaison de $^{\delta}$N-H + $^{\nu}$C-N. En effet, dans le domaine 1600 - 1500 cm^{-1} la P.V.P. ne possède aucune bande. Nous n'avons pas pu effectuer un dosage interne ([22-23]) (bande de référence commune aux deux homopolymères) car il n'existait aucun groupement commun aux deux homopolymères.

Cependant, le tétrachloro-1,1,2,2, éthane étant pratiquement transparent dans le domaine 1450 - 1600 cm^{-1} et, excellent solvant du copolymère, il était alors possible d'effectuer le dosage à partir de la bande amide II dans de bonnes conditions.

La courbe d'étalonnage a été construite à partir de mélanges connus des homopolymères. Dans le domaine de concentration étudié, et pour la bande amide II, le P.D.A.A. suivait la loi de BEER.

Le coefficent d'extinction moléculaire du P.D.A.A., à 1537 cm^{-1}, calculé à partir de la droite d'étalonnage est de 240 mole^{-1}.l.cm^{-1}

Pour l'échantillon E_4 nous avons obtenu : concentration pondérale en D.A.A. = 36%.

Les spectres du P.D.A., de la P.V.P. et du copolymère obtenus à partir de films sont représentés sur les figures 3, 4 et 5.

Le spectrophotomètre PERKIN ELMER 421 a été utilisé pour faire cette étude ; la précision est de l'ordre de 5%.

Réfractométrie

Les mesures d'indice de réfraction effectuées avec différents solvants (alcool à 95°, tetrachloro-1,1,2,2, éthane, bromobenzène etc...) ont permis de tracer les droites de variation d'incréments d'indice des deux homopolymères. Les mesures faites à 25° avec l'interféromètre ZEISS permettent de déterminer la différence des indices

avec une très grande précision (de l'ordre de 10^{-6}). La précision des déterminations des indices de réfraction avec le réfractomètre ZEISS étant de l'ordre de 10^{-4}, il était impossible de déterminer les incréments d'indice à mieux de 1% environ.

Les résultats obtenus avec les homopolymères et le copolymère E_4 sont représentés sur la figure 6 et dans le tableau 1.

On peut remarquer :

- a) que ces droites ne sont pas nécessairement parallèles.
- b) que la différence des incréments d'indice des deux homopolymères est faible.

Pour l'échantillon E_4 nous avons trouvé : concentration en D.A.A. = x = 42 ± 5%.

Cette méthode n'est pas intéressante dans notre cas, car trop peu précise ; elle ne peut donnér qu'un ordre de grandeur de la composition chimique.

2-3-2-2 <u>Solubilité</u> :

Le comportement des homopolymères de V.P. et de D.A.A. et du copolymère V.P. - D.A.A. 60/40 en présence de divers solvants est résumé dans le tableau 2. Ces résultats permettent de faire les remarques suivantes :

- Les propriétés de solubilité du copolymère semblent résulter d'une additivité des propriétés de solubilité des deux homopolymères Ex. : benzène, eau.

- Un cas particulier de solubilité de ce copolymère déjà remarqué

.../...

TABLEAU 1

Solvant	(dn/dc) P.D.A.A.	(dn/dc) P.V.P.	(dn/dc) Copolym.	n_D^{20}, solvant	$\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_c}$
lcool 95°	+ 0,127	+ 0,158	+ 0,147	1,36340	0,211
étrachlo-éthane	+ 0,0167	+ 0,0505	+ 0,038	1,49420	0,88
romobenzène	+ 0,037	- 0,004	- 0,013	1,55985	- 2,54
romobenzène étrachlo-éthane	- 0,033	0	- 0,034	1,55370	- 1

Incréments d'indice de réfraction des homopolymères de (A) et (B) et de l'échantillon de copolymère (C)

T = 25°

TABLEAU 2

Solvants \ Polymère	P.V.P.	P.D.A.A.	Copolymère
Ether	-	-	-
Alcool	+	+	+
Acétone	g.	+	+
Diméthylformamide	+	+	+
Chloroforme	+	+	+
Tétrachlor. de Carbone	-	g.	g.
Tétrachloréthane	+	+	+
Benzène	-	+	+
Bromobenzène	-	f.	f.
Eau	+	-	

+ = se dissout

- = ne se dissout pas

g = gonfle

f = se dissout faiblement

Solubilités des copolymères de N- Vinylpyrrolidone (B) et de diacétone-acrylamide (A)

Comparaison avec celles des homopolymères.

avec d'autres acrylamides ([24]) est celui de sa variation de solubilité dans l'eau en fonction de la température à l'inverse de ce qui se produit généralement. Soluble à froid, il est parfaitement insoluble à chaud. L'addition d'une faible quantité d'acide fort (H_2SO_4, HNO_3, HCl) à la solution limpide du copolymère provoque la précipitation de celui-ci, l'acide ayant pour effet d'abaisser la température du seuil de solubilité. A l'opposé, l'addition d'acide polyacrylique stabilise la solution de copolymère et empêche la précipitation par élévation de température.

Les essais de solubilité de copolymère ont permis de déterminer par approximations successives le paramètre de solubilité en dessous duquel il était très difficile de solubiliser le copolymère. Insoluble dans CCl_4 (paramètre de solubilité = 8,6) très légèrement soluble dans le parachlorotoluène (8,8) soluble dans le benzène (9,2) nous pensons que le paramètre de solubilité limite doit être de l'ordre de 8,9.

Coacervation :

La formation de coacervats ([25]) a été remarquée avec le copolymère V.P. - D.A.A. et avec l'homopolymère P.D.A.A. Ils sont aisément obtenus par addition d'une solution aqueuse d'acide polyacrylique à une solution alcoolique du copolymère ou du P.D.A.A.

2-3-2-3 Détermination des masses moléculaires moyennes

Afin d'obtenir des résultats cohérents nous avons choisi de faire cette étude sur un échantillon de copolymère V.P. - D.A.A. (64/36) issu d'un même essai.

.../...

La mesure de la masse moléculaire en nombre effectué dans l'alcool à 95° a donné $\overline{m_N} = 59\ 000$.

Les mesures par diffusion de la lumière ont permis de déterminer trois masses moléculaires apparentes en opérant dans :

- l'alcool à 95° : $M_{ap} = 111\ 000$
- tetrachloro - 1,1,2,2, éthane : $M_{ap} = 120\ 000$
- un mélange Bromobenzène + tetrachloro-1,1,2,2, éthane (6/1) $M_{ap} = 86\ 000$

Ces résultats ont permis de tracer la parabole des masses (fig. 8) et d'en déduire la masse moléculaire moyenne en poids : $\overline{M_W} = 90.000$

Cette dernière a permis de vérifier l'inégalité 5 ([11])

$$\overline{M_W} > x\ \overline{M_A} + (1-x)\ \overline{M_B} \quad (5)$$

où x définit la composition chimique du copolymère en A, où $\overline{M_A}$ et $\overline{M_B}$ sont respectivement les masses moléculaires moyennes en poids des composants D.A.A. et V.P. du copolymère.

Il est important de remarquer que la concavité de la parabole des masses est pratiquement nulle, elle se réduit approximativement à un segment parallèle à l'axe des abscisses $\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_C}$

Cette constation permet de voir que le copolymère est sensiblement homogène en composition chimique.

Le tracé de la parabole des rayons de giration apparents (fig. 9) dont la concavité est tournée vers le haut permet de vérifier que le produit examiné n'est pas un mélange d'homopolymères.

Enfin l'indice de polydispersite $\gamma = \overline{M_W} / \overline{m_N}$ est égal à 1,5, on peut donc affirmer que le copolymère est hétérogène en masse moléculaire.

2-3-2-4 Cinétique de copolymérisation

Les mélanges de monomères étudiés avaient les concentrations relatives pondérales exprimées dans le tableau 3.

Composition des mélanges étudiés en cinétique de copolymérisation .

TABLEAU 3

Essai N°	1	2	3	4	5	6
% V.P.	0	20	40	60	80	100
% D.A.A.	100	80	60	40	20	0

Les taux de conversion en fonction du temps sont représentés sur la fig. 7.

Comme on pouvait s'y attendre la vitesse initiale est très grande. On constate que la vitesse de formation des copolymères dans les essais N°s 2,3 et 4 est sensiblement égale à la vitesse d'homopolymérisation du D.A.A. ; seul l'essai 5, à forte teneur en V.P., a une cinétique nettement plus faible, qui est comparable à la vitesse d'homopolymérisation de la V.P. . On remarque par ailleurs qu'un taux de conversion voisin de 80% est obtenu au bout de 5 heures avec les essais N°s 1, 2, 3 et 4.

Détermination des rapports de réactivité

Parmi les différents échantillons provenant des essais de cinétique précédents nous avons sélectionné ceux qui correspondaient à un degré d'avancement de la réaction inférieur à 20%. Le dosage du copolymère était effectué par spectrophotométrie U.V . L'analyse de ces échantillons a permis à l'aide de l'équation (1) de déterminer approximativement les valeurs des rapports de réactivité. Nous avons trouvé :

$$r_A = r_{D.A.A.} = 1,10 \pm 0,20$$
$$r_B = r_{VP} = 0,10 \pm 0,02$$

Etant donné l'approximation avec laquelle ont été obtenues ces valeurs il est probable que l'on se trouve dans le cas où r_A et r_B sont ≤ 1.

2 - 4 - COMMENTAIRE DES RESULTATS

2-4-1 Copolymérisation

Nous avons mis en évidence la possibilité de copolymériser, par voie radicalaire, le diacétone acrylamide et la N-vinylpyrrolidone; l'initiateur de réaction choisi était l'α, α'azoisobutyronitrile. Le rendement de la réaction, égal à 80% après les opérations de purification, est satisfaisant.

En outre, l'étude de la cinétique de la copolymérisation a permis de faire les remarques suivantes :

a) les vitesses des réactions de copolymérisation sont élevées et sensiblement égales à celle de l'homopolymérisation du D.A.A.

b) la composition relative en chacun des deux monomères influe peu sur la vitesse de copolymérisation.

c) les rapports de réactivité déterminés, à environ 20%, à partir de quelques prises d'essai montrent que l'on doit probablement se trouver dans le cas où il est possible d'avoir un mélange à composition azéotropique.

d) l'influence notable de la concentration initiale globale des monomères sur la composition finale du copolymère (fig. 2) permet d'envisager la possibilité de déterminer une concentration initiale globale des monomères telle que le copolymère obtenu ait une composition chimique peu différente de la composition du mélange initial.

2-4-2 Caractérisation des copolymères

2-4-2-1 Composition chimique

En ce qui concerne l'analyse du copolymère nous savions que la microanalyse ne convenait pas. En effet, le dosage de la P.V.P. par cette méthode conduisait toujours à une détermination du taux d'azote avec une erreur de l'ordre de 10% ([11]). Dans notre cas la composition relativement voisine des 2 motifs monomériques interdisait, à plus forte raison, l'utilisation d'une telle méthode. Cependant nous avons montré qu'il était relativement aisé de déterminer la composition chimique du copolymère soit en dosant les fonctions cétoniques du copolymère, soit en opérant par spectrophotométrie ultraviolette ou infrarouge. La concordance des résultats ainsi obtenus permet de conclure que l'on peut choisir indifféremment l'une de ces méthodes. Nous constatons que grâce à l'approximation faite dans l'interprétation des résultats d'analyse chimique, qui se justifie ici même, et compte tenu de la précision respective de chacune des méthodes, l'analyse d'un échantillon par l'une d'entre elles conduit au même résultat. Enfin, comme nous le pressentions, l'analyse réfractométrique ne semble pouvoir être retenue. Le trop faible écart entre les incréments d'indice de réfraction de la P.V.P. et du P.D.A.A. ne permet pas de déterminer la composition chimique du copolymère avec une précision convenable.

Par la suite nous avons choisi l'analyse spectrophotométrique ultraviolette en raison de sa rapidité d'exécution.

2-4-2-2 Solubilité

Conformément à ce qui est généralement observé avec les copolymères

statistiques ([27]), la solubilité du composé mixte obtenu est la résultante de celles des polymères limites. D'une façon générale, le copolymère conserve les principales propriétés des polybases de LEWIS ; à savoir ,solubilité dans les milieux aqueux et organiques, accompagnée d'une insolubilisation progressive dans l'eau lorsqu'on élève la température. L'introduction du groupe accepteur-donneur de proton que constitue la fonction amide secondaire des motifs diacétone acrylamide n'a donc pas sensiblement accru la tendance du copolymère à l'autoassociation. Celui-ci peut donc être toujours considéré comme une polybase de LEWIS qui se particularise par le fait qu'elle contient des sites amide monosubstitués à l'azote.

Les propriétés de solubilité de ce copolymère bien que peu habituelles ne sont pas à considérer comme exceptionnelles. Certains acrylamides ont des propriétés semblables ([18]). Elles sont dues en grande partie à l'existence de liaisons hydrogène . La cause de la solubilité dans l'eau doit être liée aux possibilités d'interaction du copolymère avec l'eau. Tout facteur s'opposant à cette interaction diminue la solubilité du copolymère. Parmi ces facteurs on a :

- remplacement de l'eau par d'autres composés donneurs de protons.
- élévation de la température.

Enfin, comme SEBILLE l'a montré dans le cas de la P.V.P. nous avons constaté l'existence du phénomène de coacervation avec le P.D.A.A. ([25]) et également avec le copolymère, tous deux en solution alcoolique, par addition d'acide polyacrylique en solution aqueuse.

2-4-2-3 Détermination des masses moléculaires moyennes

La détermination des masses moléculaires moyennes en nombre et

.../...

en poids, $\overline{m_N}$ et $\overline{M_W}$, nous permettent de remarquer que les produits sont polydispersés en masse moléculaire.La valeur de cet indice de polydispersité, $\gamma=\overline{M_W}/\overline{m_N}=1,5$, indique que la terminaison des chaînes croissantes se fait par recombinaison plutôt que par dismutation ([26]).

En ce qui concerne la structure du copolymère,on peut dire qu'il s'agit d'espèces statistiques. En effet la concavité de la parabole des rayons de giration (fig.9) est semblable à celle que donnent les copolymères statistiques ([6]).

Le tracé de la parabole des masses(fig.8) qui se réduit à un segment approximativement parallèle à l'axe des abscisses permet de préciser que le copolymère est homogène en composition chimique, bien que le taux de conversion à la fin de l'opération de synthèse soit élevé. Cette caractéristique est très importante puisqu'elle simplifie notablement les opérations de fractionnement généralement nécessaires lors de l'utilisation ultérieure d'un copolymère de structure et de composition bien définies. L'étude de la structure a posé quelques problèmes. En effet, il était souhaitable d'utiliser des solvants permettant d'atteindre des valeurs du rapport $\frac{\nu_A-\nu_B}{\nu_C}$ très différentes;ceci impliquait ,entre autres,des mesures avec des solvants dont les indices de réfraction se situent autour de la valeur $n_D^{20} = 1,540$.Dans ce domaine, il n'existe pas de solvants du copolymère, aussi avons-nous dû utiliser pour l'une des mesures, le mélange $C_6H_5Br + C_2H_2Cl_4$ afin d'avoir un point expérimental à n = 1,554. Le fait de travailler à température élevée (50°-70°),lors des mesures de diffusion de la lumière n'améliorait en rien les conditions opératoires, en raison de la variation d'indice de réfraction ,en fonction de la température. Enfin,certains solvants,tels que le nitrobenzène,n'ont pas pu être utilisés à cause de leur instabilité.

La mesure des rayons de giration apparents,R_{ap},ne peut constituer qu'une indication parce que le poids moléculaire de l'échantillon est faible.En effet cette détermination devient moins précisepour

des masses moléculaires inférieures à 10^6. Néanmoins la concavité de la parabole des rayons de giration (fig. 9) est tournée vers le haut du diagramme, ce que l'on est en droit d'attendre lorsque le soluté est un copolymère statistique. Enfin, il est souhaitable que la solubilité du copolymère soit la même dans les différents solvants utilisés pour faire cette étude.

Nous sommes donc en possession d'un copolymère statistique dont la fonction amide monosubstituée à l'azote, des motifs D.A.A. permettra d'effectuer la réticulation, par un procédé chimique convenable, dans le but de lui conférer une insolubilité totale dans l'eau et un grand nombre de solvants.

Il est très intéressant de disposer d'un copolymère homogène en composition chimique pour effectuer cette réticulation, aussi l'homogénéité de composition chimique est-elle un facteur très important. Par contre l'hétérogénéité de masse moléculaire est sans importance puisque ce copolymère est réticulé par la suite.

SECTION II

MEMBRANES OBTENUES PAR RETICULATION D'UN COPOLYMERE DE N - VINYL-PYRROLIDONE ET DE DIACETONE-ACRYLAMIDE

Le copolymère utilisé est celui dont l'étude fait l'objet de la première partie. Les caractères de solubilité de ce copolymère dans différents solvants nous contraignaient à le réticuler avant de procéder à l'étude de ses propriétés de transfert. Il convenait avant tout, lors de la réticulation, de ne pas modifier la nature des fonctions présentes dans le copolymère, il fallait aussi que la méthode choisie permette d'obtenir aisément des films.

Le procédé de réticulation retenu consistait à faire réagir un diisocyanate sur le copolymère en solution. Comme nous le verrons plus loin, les atomes d'hydrogène de la fonction amide monosubstituée du D.A.A. sont les seuls qui soient capables de participer à la réaction.

Cette réaction n'a lieu que dans des conditions bien déterminées, de plus elle impose de travailler dans un milieu très sec.

1 - RETICULATION DU COPOLYMERE

1-1 Réactifs réticulants

Les différents diisocyanates étudiés ont été fournis par la Société BAYER, ce sont : l'hexaméthylène - 1,6 diisocyanate, le toluylène - 2,4 diisocyanate, le dimère du toluylène - 2,4 diisocyanate, le naphtylène - 1,5 diisocyanate, le diphényl méthane - 4,4' diisocyanate et le

triphényl-méthane - 4, 4', 4'' triisocyanate.

Le diphényl-méthane - 4, 4' diisocyanate (M.D.I.) est purifié par recristallisation dans l'éther de pétrole en présence de noir animal. La solution de M.D.I. dans l'éther de pétrole est filtrée à chaud. Par refroidissement, de fins cristaux blancs de M.D.I. précipitent, ils sont séparés par filtration, lavés à l'éther de pétrole puis séchés sous vide (env. 1 mm Hg) pendant 3 jours. La conservation du M.D.I. est possible, sans altération durant 3 mois, à l'abri de la lumière, sous vide et à température ambiante. Les autres diisocyanates sont utilisés tels quels.

1 - 2 Réaction de réticulation

1-2-1 Mode opératoire

Le copolymère est dissous dans le benzène à raison de 0,8 à 1 g pour 100 ml de solvant. La solution est chauffée à 80° ± 0,5 à l'aide d'un bain d'huile, un barbotage d'azote est effectué pour maintenir le mélange sous une légère agitation et en atmosphère désoxygénée.

Au bout de 15 heures environ, le copolymère étant complètement dissous, l'agent réticulant est ajouté. C'est en fonction du taux de D.A.A. et du degré de réticulation désiré que l'on détermine la quantité de diisocyanate à faire réagir.

Le mélange copolymère - M.D.I. en solution benzénique à 80° est parfaitement limpide. La réaction de réticulation se produit au stade suivant de l'opération, lors de l'obtention des films. — Il n'est pas possible de conserver ces solutions à température ambiante, ni de faire des mesures viscosimétriques en raison de l'apparition progressive d'un gel.

.../...

1-2-2 Etude de la réaction

Dans le but d'étudier plus en détail le mécanisme de la réaction des fonctions isocyanate avec les amides et notamment le D.A.A. nous avons procédé aux expériences préliminaires suivantes: des quantités stoechiométriques d'amide et de diisocyanate étaient dissoutes dans le benzène (1g de mélange pour 100 ml) puis portées à la température de 80°. Les produits réactionnels qui précipitent du mélange ont été filtrés,lavés,séchés et analysés par spectrophotométrie infrarouge.

Les isocyanates utilisés étaient: le phénylisocyanate, le diphénylméthane-4,4' diisocyanate,le triphénylméthane-4,4',4" triisocyanate.

La non réactivité des groupes méthyl α-cétoniques a été vérifiée en utilisant la méthyléthylcétone. Les amides qui ont servi à cette étude sont: la 2-pyrrolidone, l'acrylamide, le N-méthylacétamide et le D.A.A.

Le degré d'avancement de la réaction d'addition du D.A.A. sur le M.D.I. d'une part et sur le triphénylméthane-4,4',4" triisocyanate d'autre part, a été déterminé par mesure de la masse moléculaire des produits de la réaction à l'aide d'un osmomètre à tension de vapeur HEWLET PACKARD.

1-2-3 Résultats

La réaction du diisocyanate sur le copolymère conduisait,après évaporation à chaud du solvant,à l'obtention d'un film parfaitement insoluble dans les solvants organiques.

Les résultats obtenus lors de la réaction de différents amides sur le M.D.I. sont rassemblés dans le tableau 4. Nous avons remarqué en premier lieu que les amides du type 2-pyrrolidone,N-Méthylacétamide,acrylamide étaient beaucoup plus réactifs que le D.A.A. car la précipitation du composé d'addition se faisait dès la température ambiante. Le D.A.A. ne conduisait pas à l'obtention d'un composé d'addition même au bout de 24 heures à 80°, il en était de même pour la Méthyléthylcétone.

Ceci a été confirmé par l'analyse par spectrophotométrie infrarouge qui a montré, grâce à l'étude des spectres obtenus, que le diisocyanate, le M.D.I., s'additionnait véritablement aux amides. En effet, on observait toujours la présence de la bande amide II (1537 cm^{-1}) des bandes caractéristiques du noyau benzénique (1505 et 1590 cm^{-1}) et la bande propre à la fonction isocyanate (2230 cm^{-1}) était totalement absente.

Enfin, dans le cas du D.A.A., après 24 heures de réaction,nous avons constaté que l'avancement de la réaction était au plus égal à 5 % , il en était de même avec le triphénylméthane triisocyanate.

Nous pouvons donc conclure que le D.A.A. est beaucoup moins réactif que les amides (2-pyrrolidone,N-méthylacétamide) vis-à-vis des fonctions isocyanate.

Cependant l'évaporation à 76° d'une solution benzénique de D.A.A. et de triphénylméthane-4,4',4" triisocyanate, en quantité excédentaire conduit à l'obtention d'un film.

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge de ce film permet de remarquer la présence des bandes suivantes:

- Amide II 1537 cm^{-1}
- Vinylique ,1620,1405,1310,980,et 910 cm^{-1}
- Benzénique,1590 et 1505 cm^{-1}.

.../...

TABLEAU 4

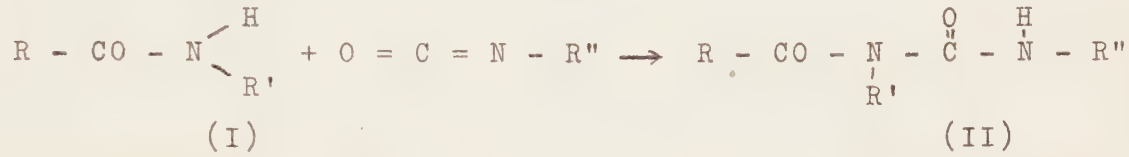
Réactivité des Isocyanates
vis-à-vis des acrylamides

Composé	Volume de benzène	ISOCYANATE		
		M.D.I.	C_6H_5NCO	triphenyl-methane-4,4',4" triisocyanate
Pyrrolidone	100 ml	+		
rylamide	100 ml	+		
Methyl-acéta-mide	100 ml	+		
thyl-Ethyl-tone	100 ml	0		
A.A.	100 ml	0	0	0
A.A.	0 ml			+

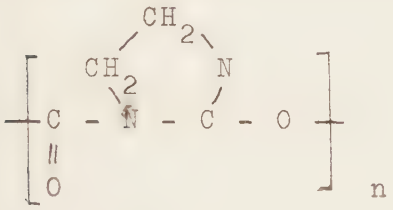
+ : la réaction se produit
0 : pas de réaction

ainsi que la disparition quasiment totale des bandes isocyanate à 2230 cm^{-1}.

Les fonctions isocyanate doivent réagir sur les amides N- substitués, en milieu anhydre, selon la réaction.



En présence du copolymère V.P. - D.A.A., seul l'atome d'hydrogène de la fonction amide N- substituée du D.A.A. doit réagir. Enfin les diisocyanates conduisent à la formation d'homopolymère du type



en présence de composés basiques [29-30-31].

Nous avons constaté nous-même que le M.D.I. polymérisait en présence de pyridine et de diméthyl-formamide. Ceci nous permet de contester qu'il soit possible d'obtenir des copolymères réticulés à partir de poly vinyl-pyrrolidone et de M.D.I. en solution dans un mélange de pyridine et de diméthyl-formamide dont MARKLE[32] a étudié les propriétés de transfert.

Les composés du type (II) obtenus par réaction d'un isocyanate sur un amide N- substitué peuvent réagir à leur tour avec les fonctions isocyanate restantes selon le même processus. Ceci a été confirmé de la façon suivante :

a) l'action d'un grand excès de M.D.I. dans la réaction de

réticulation du copolymère V.P. - D.A.A. conduit, après évaporation du solvant à 76°, à l'obtention d'un film dont l'analyse spectrophotométrique infrarouge ne permet pas de déceler la présence des fonctions isocyanate,

b) l'action du triphényl méthane -4,4',4" triisocyanate sur le D.A.A., composé monofonctionnel, en quantité excédentaire conduit par évaporation de solvant à 80° à l'obtention d'un film, dont l'analyse ne révèle pas la présence de fonctions isocyanate restantes.

Il est donc certain qu'un grand nombre de réactions secondaires doivent se produire, et que, par le fait même, une quantité non négligeable de motifs D.A.A. ne participe pas à la réaction de réticulation.

L'influence de la température sur la réaction de réticulation a été étudiée en fonction de la qualité du film obtenu par évaporation. En effet, en dessous de 50° il était impossible d'obtenir un film de qualité convenable. Lorsque cette température d'évaporation croît de 50 à 76°, les caractéristiques mécaniques des films s'améliorent pour devenir maximums vers 76°, température au delà de laquelle nous ne pouvons nous permettre de travailler en raison du solvant utilisé.

Enfin, il n'est pas nécessaire d'effectuer une évaporation à une température supérieure puisqu'en opérant à 76° toutes les fonctions isocyanate ont réagi, comme nous avons pu le voir.

La nature de l'agent réticulant employé joue aussi un grand rôle en raison de la réactivité des groupements isocyanate et de la structure qui varient d'un diisocyanate à un autre. Les divers diisocyanates expérimentés avec le même copolymère ont donné les résultats rassemblés dans le tableau (5). Pour nos essais nous avons choisi préférentiellement le M.D.I. en raison des excellents résultats qu'il donnait.

Il est possible d'utiliser simultanément divers diisocyanates et ainsi obtenir des films possédant de bonnes propriétés mécaniques, c'est le cas du M.D.I. et du toluylène-2,4 diisocyanate avec le triphényl méthane -4,4',4" triisocyanate.

TABLEAU 5

Caractéristiques des films obtenus

Copolymère V.P.-D.A.A. 60/40	
Isocyanate utilisé	Caractéristiques des films
Hexaméthylène 1-6 diisocyanate	désagrégé par addition d'eau
Toluylène 2-4 diisocyanate	très souple
dimère du toluylène 2-4 diisocyanate	mauvais : rétracté, cassant
Naphtylène-1,5 diisocyanate	mauvais : rétracté, cassant
Diphénylméthane-4,4' diisocyanate (M.D.I.)	très bon
Triphénylméthane-4,4',4" triisocyanate	très bon

2 - OBTENTION DE MEMBRANES RETICULEES

Des films d'épaisseur désirée sont aisément obtenus par évaporation d'une solution benzénique de polymère à 76°.

Le support est constitué par une surface de mercure qui a l'avantage, outre d'être parfaitement horizontale, de faciliter le détachement du film.

Pour prévenir tout risque d'intoxication l'évaporation du benzène a lieu dans une enceinte étanche. Dans celle-ci est entretenue une circulation d'air au moyen d'une trompe à eau.

La réticulation s'effectue seulement quand la solution suffisamment concentrée est à une température convenable (76°). Des températures d'évaporation inférieures ont été expérimentées.

Les films sont conservés dans l'eau distillée. Leur épaisseur est mesurée à l'aide d'un micromètre "MAUSER" dont la précision est de l'ordre du micron.

3 - CONTROLE DES FILMS OBTENUS

L'obtention de films par la méthode décrite précédemment ne permet pas d'affirmer qu'il ne puisse pas exister d'hétérogénéités microscopiques (trous, bulles...) au sein de la membrane, ces derniers pouvant influer grandement sur les propriétés de transfert. Il convenait donc de tester les différents films étudiés par un procédé simple. Nous avons choisi de mesurer le coefficient de perméabilité à l'eau

.../...

qui avait l'avantage, d'une part, de vérifier la qualité du matériau utilisé et, d'autre part, de voir le sens de variation de ce coefficient selon les paramètres étudiés c'est-à-dire le taux de V.P. et le degré de réticulation.

3 - 1 Mesure du coefficient de perméabilité.

Les membranes que nous utilisons sont supposées exemptes de pores. Il en est de même des membranes de cuprophane dont l'examen au microscope électronique ne permet pas de déceler la présence de pores. Cependant, à l'état hydraté, ces membranes gonflées laissent passer l'eau lorsqu'il existe une différence de pression hydrostatique entre les deux faces de la membrane.

Par analogie avec les membranes poreuses nous avons choisi de déterminer le coefficient de perméabilité ([33]). Celui-ci est donné par la relation :

$$V = \frac{K \; L . \eta}{t \; A \; \Delta \; p}$$

où V est le volume (ml) de liquide de viscosité η (poises) passant à travers une membrane d'épaisseur L (cm) et de surface A (cm^2) en un temps t (secondes) sous une pression Δp ($dynes/cm^2$).

La connaissance du coefficient K permet d'évaluer le diamètre des "pores" résultant du gonflement, par conséquent de la mobilité des segments de chaîne macromoléculaire au sein du gel ainsi obtenu. Ce diamètre moyen des pores ([34]) est obtenu à l'aide de la relation semi empirique :

$$r_A^o = \sqrt{\frac{8 \; K}{S}}$$

.../...

où S est le degré d'hydratation c'est-à-dire le rapport du poids d'eau au poids de polymère hydraté.

L'appareil utilisé représenté sur la figure 10 est constitué essentiellement par deux compartiments A et B surmontés d'un tube capillaire calibré. La membrane étudiée sépare ces deux compartiments remplis d'eau. La différence de pression de part et d'autre de la membrane est de l'ordre de 20.000 dynes/cm^2, la surface de la membrane est de 8 cm^2. L'ensemble de l'appareil est plongé dans une bain d'eau maintenue à température constante.

Une fois l'équilibre établi, on procède à la mesure de la quantité d'eau ayant traversé la membrane, en suivant, à l'aide d'un cathétomètre, le déplacement du ménisque dans le tube capillaire calibré relié au compartiment basse pression. Par cette méthode nous avons déterminé les coefficients de perméabilité de différentes membranes de copolymère et de membranes de cuprophane.

La précision des résultats expérimentaux est supérieure à 10%.

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 6. On constate aisément que le coefficient K varie linéairement en fonction du taux de V.P. fig. 11. De même, lorsque le taux de réticulation croît, la valeur du coefficient de perméabilité décroît, mais, dans tous les cas, il est inférieur à celui des membranes de cuprophane .

Enfin, le taux d'hydratation étant voisin de 50% pour chaque membrane étudiée, la variation du diamètre des "pores", créés par le gonflement du polymère, est faible d'un échantillon à l'autre.

TABLEAU 6

Coefficients de perméabilité à l'eau des différents films de copolymère

Copolymère	V.P.-D.A.A. 63/37				
Taux de réticulation		100%	90%	80%	70%
Valeur de K. 10^{15}, cm^2		0,5	0,7	1,15	1,16
Diamètre des "pores" (Å)		2,8	3,3	4,3	4,3

Copolymères V.P.-D.A.A.	réticulés à 100% par M.D.I.			
Composition V.P.-D.A.A.	58/42	65/35	71/29	76/24
Valeur de K. 10^{15}, cm^2	0,4	0,55	1	1,22
Diamètre des "pores" (Å)	2,5	3	4	4,4

Cuprophane	K $\simeq 1,2 \cdot 10^{-15}$ cm^2, Ø pores 4,4 Å

3-2 Caractéristiques des films obtenus

Les copolymères V.P. - D.A.A. réticulés sont insolubles dans tous les solvants organiques usuels. Ils résistent quelques instants, à température ambiante, à l'acide sulfurique concentré puis ils sont dispersés, mais restent insolubles. Il en est de même avec une solution de soude concentrée bouillante.

L'eau ainsi que certains solvants organiques, tels que l'éthanol, le chloroforme, le benzène gonflent légèrement le polymère en donnant beaucoup de souplesse au film.

Les qualités mécaniques des films sont en relation étroite avec le taux de réticulation du copolymère et sa teneur en V.P.. Plus le degré de réticulation lié à la teneur en D.A.A. est élevé, plus le taux de V.P. est faible, meilleures seront les caractéristiques mécaniques des films. Cependant pour un copolymère V.P. - D.A.A. de composition donnée il existe un taux minimum de réticulation en dessous duquel il est impossible d'obtenir un film dont les propriétés mécaniques permettent son expérimentation dans le domaine des transferts par dialyse. Ainsi le copolymère V.P.- D.A.A. 60/40 ne peut donner de films convenables lorsque le taux de réticulation est inférieur à 60%. De même il est difficile d'obtenir des films solides à partir d'un copolymère dont la teneur en V.P. est supérieure à 76%.

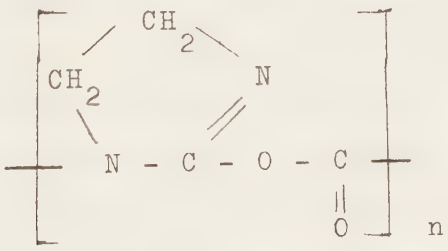
Les films obtenus dont le diamètre est de 10 cm présentent des irrégularités d'épaisseur dont l'amplitude peut atteindre 10%. L'examen attentif montre que ces irrégularités ne sont pas ponctuelles mais sous forme de zones et que les variations d'épaisseur d'une zone à l'autre sont progressives. Il semble que ce phénomène puisse être dû à des différences d'intensité de rayonnement dans l'étuve.

.../...

4 - COMMENTAIRE DES RESULTATS

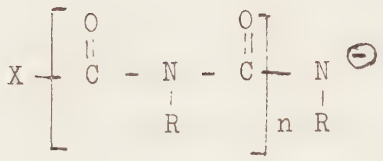
Les études que nous avons faites en ce domaine avaient pour but de préciser le mécanisme de la réaction des fonctions isocyanate sur les atomes d'hydrogène acides des fonctions amide N_ substituées et, par là-même, de faire des hypothèses sur la structure du copolymère réticulé.

La réactivité des fonctions isocyanate vis-à-vis des atomes d'hydrogène acides de composés tels que les acides, l'eau, les alcools, est connue, elle conduit à la formation d'amides, d'urées substituées et d'uréthanes respectivement. Les isocyanates et diisocyanates peuvent aussi conduire à la formation d'homopolymères en présence de composés du type : Na C N dans le diméthyl formamide ([35]) pyridine ([36]), naphtalène sodium ([37]) Ethyl lithium ([37]). Les radiations peuvent aussi initier cette réaction ([38]). Les polymères obtenus pourraient provenir de l'ouverture soit de la double liaison $>C=O$ soit de la double liaison $>C=N-$. Les analyses faites sur les polymères montrent qu'il s'agit le plus souvent de l'ouverture de la double liaison $>C=N$. Ainsi, par exemple, l'éthylène diisocyanate 1,2 donne un polymère de formule générale ([39]) :



.../...

Et ceux du type R N C O donnent le polymère de formule générale ([37]).



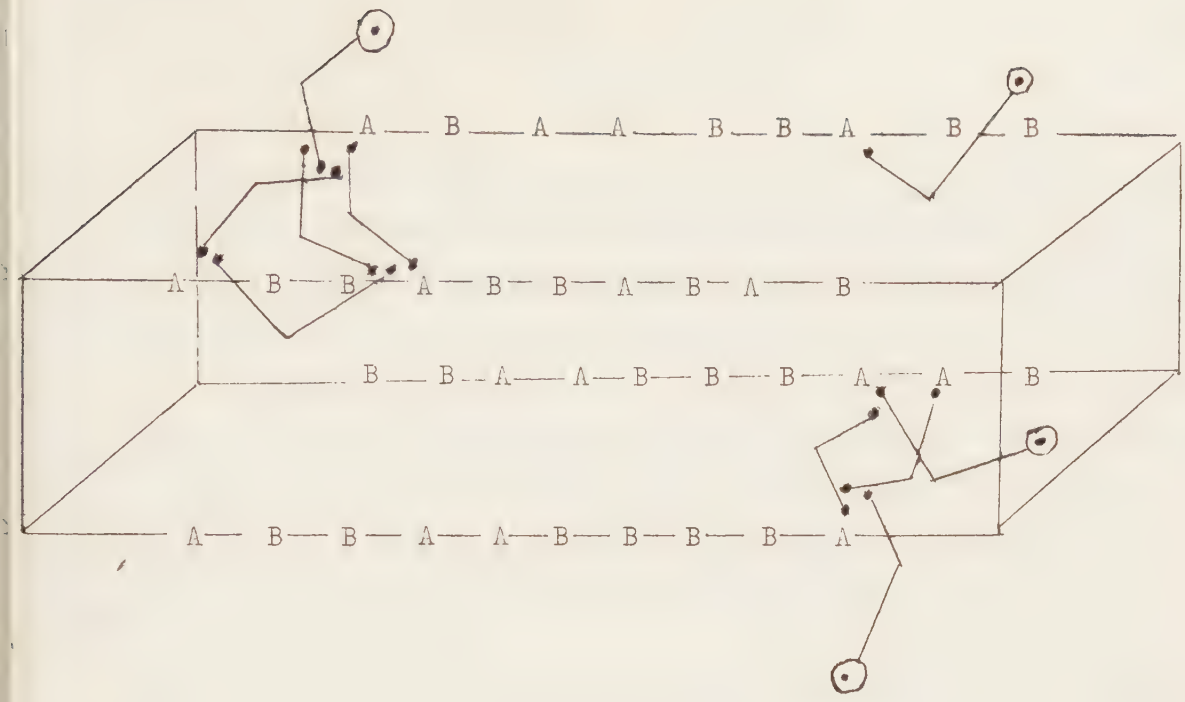
Nous avons même observé que le M.D.I. polymérisé instantanément en solution dans un mélange pyridine-dimethyl formamide à température ambiante.

La réactivité des fonctions isocyanate vis-à-vis des atomes d'hydrogène d'une fonction amide N_ substituée varie beaucoup selon le type d'amide expérimenté. Nous avons vu (tableau 1) que la 2-pyrrolidone, le N_ methyl acétamide sont très réactifs mais inversement, le D.A.A. se comporte comme un agent particulièrement peu réactif dans ces conditions opératoires. En effet il ne donne aucun composé d'addition avec le phényl isocyanate, le M.D.I., et le triphényl méthane -4,4',4" triisocyanate en solution benzénique. Cependant nous avons remarqué que lors de l'évaporation du solvant il ne se produit aucune précipitation et que l'analyse spectrophotométrique infrarouge du film obtenu ne permet pas de déceler la présence de la bande caractéristique de la fonction — N = C = O, la réaction s'est donc effectuée lorsque la phase était très concentrée. Il est alors probable que dans ce cas la mise en solution du copolymère et de l'isocyanate n'a pour but que de favoriser l'obtention d'un mélange parfaitement homogène à l'état très concentré.

Nous avons pu remarquer également que la température joue un rôle important dans l'avancement de cette réaction qui est très faible à 50° alors qu'il est maximum (100%) à 76°. Ceci permet de supposer que si la réaction s'effectue en phase très concentrée, la cinétique étant beaucoup plus faible à 50° qu'à 76°, le benzène sera complètement évaporé avant que la réaction ne soit terminée lorsqu'on opère à 50° ; dans ce cas il est raisonnable d'admettre que la réaction ne puisse pas avoir lieu en phase solide mais seulement en solution très concentrée.

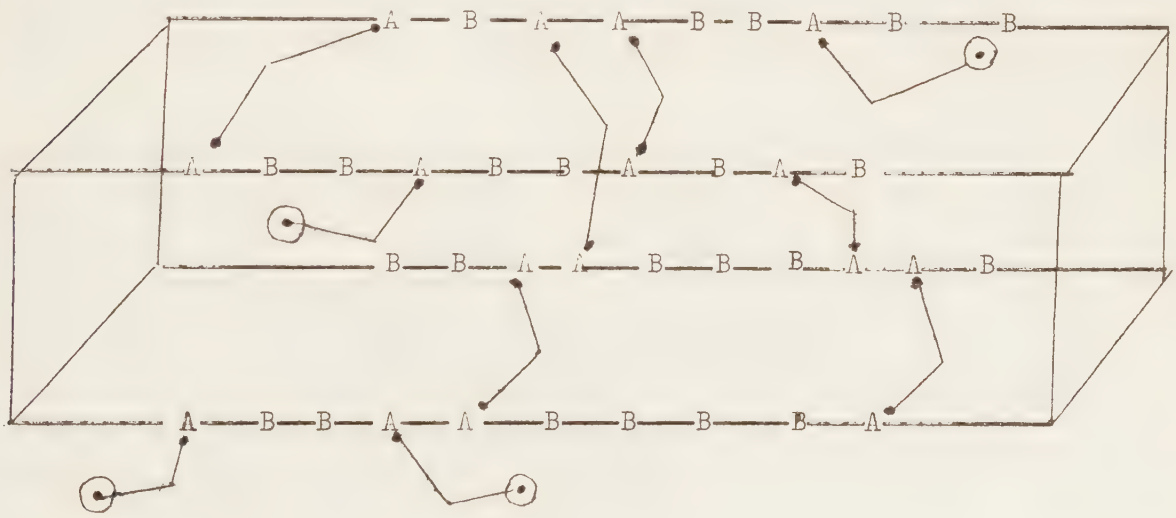
L'existence de réactions secondaires de réticulation est un facteur très important car, en effet, il nous permet de mieux imaginer ce que peut être la structure du copolymère réticulé. Nous avons vu que les atomes d'hydrogène portés par les atomes d'azote des fonctions isocyanate ayant déjà réagi peuvent à leur tour entrer en réaction avec les fonctions isocyanate restantes. Dès lors on peut supposer qu'il n'y ait que quelques motifs D.A.A. qui participent à la réaction de réticulation. Par le fait même, puisque dans la plupart des cas nous avons mis en jeu des quantités de diisocyanate calculées en fonction de la totalité du D.A.A. contenu dans le copolymère, il existe en certains points des chaînes macromoléculaires des "noeuds" de réticulation. Ces noeuds de réticulation sont constitués, non de motifs diisocyanate, mais d'homopolymères du diisocyanate, dont la formation est initiée par des motifs D.A.A., ces derniers servant aussi à la terminaison des chaînes de ces oligomères.

Le copolymère réticulé peut être alors représenté par le schéma suivant :



A représentant les motifs D.A.A.
B représentant les motifs V.P.
- le signe représente la molécule de réticulant bifonctionnel
- —⊙ :site n'ayant pas réagi.

tandis que si tous les motifs D.A.A. participaient à la réaction de réticulation, on aurait la structure représentée ci-dessous:



.../...

beaucoup plus rigide que la précédente. Dans ce cas, les possibilités de déformation des segments macromoléculaires existent toujours, mais sont très limitées en raison du grand nombre de liaisons existant entre les différentes chaînes macromoléculaires.

Les différents diisocyanates utilisés n'ont pas tous conduit aux mêmes résultats. L'hexaméthylène -1,6 diisocyanate est considéré comme inerte comparativement aux isocyanates aromatiques, aussi n'est-il pas étonnant qu'il ne permette pas d'obtenir une réticulation du copolymère.

Le toluylène -2,4 diisocyanate donne des films très fragiles sans doute à cause du faible nombre de motifs D.A.A. participant à la réaction. Le dimère de ce diisocyanate ainsi que le naphtalène -1,5 diisocyanate, réagissent très bien mais contractent beaucoup le polymère, en raison sans doute de leur structure, ce qui a pour effet de conduire à des films très cassants et ne gonflant pratiquement pas dans l'eau. Enfin le triisocyanate dérivé du triphényl-méthane conduit à peu près aux mêmes résultats que le M.D.I., cependant le produit final est plus compact, plus solide, et gonfle très peu dans l'eau. En raison de la similitude de ces deux derniers agents réticulants, il semble que les différences observées avec les polymères issus de ces deux réticulations, doivent être dues essentiellement à leur fonctionnalité.

Le choix du M.D.I. comme agent réticulant préférentiellement aux autres diisocyanates expérimentés se justifie d'une part, en raison de sa réactivité, de la facilité avec laquelle il permet d'obtenir des films homogènes gonflant dans l'eau et, d'autre part, à cause de la possibilité qu'il offre de pouvoir être purifié et conservé sans altération. En revanche l'utilisation d'un tel composé nécessite de travailler en milieu anhydre pour éviter toute réaction parasite du diisocyanate avec l'eau.

Nous avons remarqué que les films obtenus présentaient des irrégularités d'épaisseur dues semble-t-il soit à des courants de convection, soit à des différences d'intensité de rayonnement ou aux deux à la fois. Il semble difficile de remédier à cet état de fait

---

SECTION III

UTILISATION DES FILMS OBTENUS COMME ECRANS SELECTIFS.

1 - GENERALITES SUR LES TRANSFERTS A TRAVERS LES MEMBRANES

1-1 - Aperçu sur les travaux antérieurs

L'étude de la diffusion des gaz à travers les membranes a commencé le siècle dernier avec les travaux de MITCHELL ([40]). Depuis cette époque de nombreux laboratoires ont poursuivi des recherches en ce domaine ([41]) ([42]) dont certaines ont eu des applications dans l'industrie ([43]) ([44]).

Bien que de nombreux brevets portent sur l'utilisation de ce procédé, il n'existe que peu d'applications en raison de la lenteur des processus de diffusion. Parallèlement, les théories relatives à la diffusion des gaz à travers les membranes plastiques se sont développées ([45]). Elles ont été généralisées au transfert des vapeurs et des liquides moyennant un certain nombre d'approximations.

La tendance actuelle consiste, soit à approfondir les mécanismes de diffusion à travers des membranes constituées de matériaux polymériques, soit à synthétiser de nouveaux polymères filmogènes susceptibles d'améliorer la sélectivité et la rapidité de la diffusion à travers les membranes qu'ils peuvent donner.

La perméation repose sur la différence de solubilité et de diffusivité des constituants des fluides lorsqu'on les met au contact de membranes minces de résines polymérisées.

La perméation en phase gazeuse se distingue physiquement de la perméation en phase liquide ([46 - 47]), cette dernière, permettant

.../...

d'atteindre des vitesses de transfert beaucoup plus élevées, conduit à envisager l'utilisation industrielle de ce procédé. -- Les procédés du type dialyse sont employés depuis longtemps pour la purification d'acides aminés, de peptides, de protéines et de sucres.
Le rôle important que joue le matériau constituant la membrane utilisée à cet effet a été mis en évidence ([48,49]).

Jusqu'à présent, malgré de nombreuses recherches entreprises ces derniers temps en hémodialyse, ([50-51-52]) il n'a pas été possible de mettre au point un procédé plus économique que celui consistant à utiliser une membrane de cuprophane comme phase activant le transfert des composés à éliminer.

De ce fait, disposant d'un copolymère bien défini et filmogène, il était intéressant d'entreprendre l'étude de ses propriétés dans le domaine de la dialyse en milieux aqueux.

La nature de l'un des co-monomères (V.P.) justifie cette étude en raison de la compatibilité de la P.V.P. avec le plasma sanguin et de la facilité avec laquelle elle peut interréagir avec différents corps par liaison hydrogène ou dipôle-dipôle pour donner des complexes ([53]). Le choix de l'autre co-monomère (D.A.A.) a été guidé par des travaux antérieurs de J. NEEL et R. FRIES ([54]) sur les polymères du type polybase de LEWIS.

1-2 Lois générales de la perméation

Nous examinerons successivement le cas des gaz, des vapeurs et des liquides pour lesquels il est nécessaire de faire des hypothèses de plus en plus simplificatrices. Nous serons néanmoins en mesure de définir un coefficient de perméabilité dont le seul intérêt sera de

pouvoir apprécier les différences expérimentales observées entre les vitesses de transfert des composés étudiés.

1-2-1 Diffusion gazeuse

D'une manière générale la perméabilité d'une membrane non poreuse vis-à-vis de molécules de "pénétrant" s'exprime par la relation

$$P = D.\ S \qquad (1)$$

où P = coefficient de perméabilité
D = coefficient de diffusion
S = coefficient de solubilité.

P, D et S sont caractéristiques de chaque système "pénétrant — matériau constituant la membrane". La diffusion et la perméation sont liées à la probabilité qu'a la molécule de pénétrant de trouver un espace suffisamment large pour se déplacer et à la probabilité de trouver dans la matrice du polymère un trou suffisamment grand pour recevoir la molécule de pénétrant. Le mouvement de diffusion se produit notamment en raison des fluctuations de densité dues à la mobilité des segments des chaînes de polymère.

Nous verrons que D et P dépendent de la nature du pénétrant (volume moléculaire, taille, polarité...) et de la nature du matériau constituant la membrane (type de polymère, composition, cristallinité, réticulation, liaisons hydrogène...) Ils dépendent également d'autres paramètres tels que la compatibilité du pénétrant avec le polymère, la température, la présence d'autres constituants.

Le modèle qui sert à étudier ce processus de transfert peut être

.../...

représenté schématiquement par deux compartiments séparés par la membrane. On suppose que la membrane présente deux faces parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe x suivant lequel le "pénétrant" se déplace. La concentration du pénétrant est beaucoup plus grande sur l'une des faces que sur l'autre.

La quantité de produit transféré par unité de surface et la variation de concentration en fonction du temps sont liées au coefficient de diffusion et au gradient de concentration par les relations :

$$\frac{dq}{dt} = - D.S \frac{dc}{dx} \qquad (2)$$

Lois de FICK

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left\{ D. \frac{dc}{dx} \right\} \qquad (3)$$

dq = quantité de matière transférée pendant le temps dt

S = surface de la membrane

D = coefficient de diffusion

C = concentration de la substance en un point situé à une distance x de la surface.

De même la solubilité est liée à la concentration par la loi de HENRY

$$C = S\ p \quad (4) \qquad (\ p = \text{pression partielle})$$

Dans le cas le plus simple : D indépendant de la concentration , q constant, état de régime stationnaire, l'équation (2) peut

s'écrire :

$$q = \frac{D\,(C_1 - C_2)}{l} \qquad (5)$$

l = épaisseur de la membrane

C_1 et C_2 les concentrations de pénétrant sur les face du film, $C_1 > C_2$
De (4) et (5) on tire :

$$q = D.S \quad \frac{p_1 - p_2}{l} \qquad (6)$$

p_1 et p_2 étant les pressions partielles des molécules de pénétrant sur les faces de la membrane $p_1 > p_2$

Finalement pour un état de régime quasi stationnaire la quantité Q de produit traversant la membrane de surface A pendant le temps t est alors

$$Q = P \quad \frac{A.t.\,(p_1 - p_2)}{l} \qquad (7)$$

En général les lois de FICK et de HENRY sont rarement applicables. En effet D, S et par conséquent P varient avec la concentration "C" et l'activité "a" selon les relations suivantes :

$$S = S_o \quad e^{\sigma c} \qquad (8)$$

$$D = D_o \quad e^{\nu a} \qquad (9)$$

$$P = P_o \quad e^{(\nu a + \sigma c)} \qquad (10)$$

.../...

S_o, D_o et P_o sont les valeurs limites pour $C \rightarrow o$

σ et ν sont des paramètres caractéristiques de la nature du polymère et du pénétrant.

$a = P/P_o$ = activité de la vapeur

et $P_o = D_o \cdot S_o$ (11)

De même l'influence de la température n'est pas négligeable. Les valeurs de S. D et P sont liées à S_o D_o et P_o par les relations :

$$S = S_o \; e^{-\Delta H/RT} \qquad (12)$$
$$D = D_o \; e^{-E_D/RT} \qquad (13)$$
$$P = P_o \; e^{-Ep/RT} \qquad (14)$$

S_o D_o et P_o sont les valeurs de S D et P à une température "infinie"

E_D et E_p sont les énergies de diffusion et de perméation du système considéré :

$$Ep = E_D + \Delta H \qquad (15)$$

ΔH est la chaleur de dissolution

$$\Delta H = \Delta H \text{ condensation} + \Delta H \text{ solubilité} \quad (16)$$

1-2-2 <u>Pervaporation</u>

Lorsqu'on se trouve en présence d'un mélange de gaz, la vitesse

.../...

de perméation de chacun d'eux pris séparément n'est pas modifiée par la présence des autres en raison de leur faible concentration dans la membrane.

—— Il n'en est pas de même lorsqu'on se trouve en présence de vapeur. Par exemple la présence du gaz ne modifie pas la vitesse de transfert de la vapeur d'eau mais, dans le cas inverse, la vapeur d'eau modifie beaucoup la vitesse de transfert du gaz. Quand il s'agit du transfert de vapeurs organiques l'équation (7) est applicable si il n'existe pas d'interaction entre les vapeurs et le polymère ([55]) Dans le cas contraire, lorsque le polymère et la vapeur interréagissent de nombreuses anomalies peuvent être observées ; la mobilité de segments des chaînes de polymère s'accroît et dépend de la concentration ([56]). Le coefficient de perméation n'est plus constant et alors la diffusion ne suit plus la loi de FICK. Dans quelques cas la température de transition (Tg) du polymère peut être abaissée ([57]). La variation de P avec la température peut être anormale lorsque la pression de vapeur est suffisamment élevée et passer par un minimum ([58]).

La perméabilité des liquides organiques constitue un cas particulier de la perméabilité des vapeurs ([55-59]) elle ne lui est comparable que dans le cas de vapeurs saturantes.

Pour des polymères particuliers (poly-éthylène et poly-propylène) en contact avec un grand nombre de liquides organiques, il existe une relation semi-empirique ([60-61]) qui relie la perméabilité à un paramètre caractéristique de la molécule de perméant (permachor).

Le coefficient de perméabilité P est relié au permachor π par la relation :

$$\text{Log } P = K - K' \pi$$

..../...

P = coefficient de perméabilité (g/jour/100 pouces^2/0,001 pouce)
K = constante dépendant du polymère et de la température
(K = a - b/T)

K' = constante dépendant du polymère

Le processus de perméation devient donc de plus en plus complexe lorsqu'on passe du transfert des gaz à celui des vapeurs et des liquides organiques. Son étude théorique devient de plus en plus délicate et nécessite de faire certaines hypothèses au départ qui peuvent être de grossières approximations.

1-2-3 Dialyse

La dialyse est encore un cas particulier de ce processus de transfert. En admettant que la quantité dialysée est à chaque instant proportionnelle à la concentration résiduelle C_t, on a

$$C_t = C_o \exp\left(- \delta \frac{S}{V} t\right)$$

où δ = coefficient de dialyse
S = surface de la membrane
V = volume de solution.

Pour donner un fondement plus théorique à ce coefficient, en toute première approximation, il convient de faire un grand nombre d'hypothèses simplificatrices, les deux plus importantes étant les suivantes :

- La diffusion à travers la membrane est le processus dominant

.../...

- Les modifications de concentration aux interfaces respectent la proportionnalité de la loi de FICK.

L'équation générale de la diffusion donnée par l'équation (2) peut être résolue pour des conditions expérimentales définies pour la dialyse et permet ainsi de déterminer la valeur du coefficient de dialyse. Par l'intermédiaire d'une membrane d'épaisseur x, de surface S, au temps t = o,un volume V de solution de concentration C_o est mis en contact avec le solvant pur renouvelé constamment ou de volume considéré comme infini. La connaissance de produit transféré par unité de temps permet de déterminer la valeur du coefficient de dialyse. Comme dans le cas général exposé plus haut, la valeur du coefficient de dialyse dépend de nombreux paramètres,en particulier de la nature de la membrane, de la nature du composé à transférer, de la température, d'interactions soluté-membrane, solvant-membrane, soluté-solvant et de l'épaisseur de la membrane.

Il est donc évident que l'expérience ne peut pas vérifier rigoureusement cette loi qui suppose, en outre, que le coefficient de dialyse ne varie pas avec la concentration du pénétrant et que les phénomènes osmotiques n'interviennent pas. Il en résulte que le processus de transfert d'un composé peut être généralisé de la façon suivante.

La possibilité pour un corps donné, sous une forme physique quelconque, à l'état pur ou non, de diffuser à travers une membrane non poreuse nécessite que celle-ci, considérée comme un milieu homogène puisse, en premier lieu, dissoudre ce composé et que, en second lieu, la diffusion de ce dernier au sein de la membrane soit possible, la direction de la diffusion est donnée par celle des concentrations décroissantes.

.../...

1-3 Paramètres qui déterminent la perméabilité d'une membrane organique.

Parmi les nombreux paramètres dont l'influence sur la vitesse de perméation a été étudiée, nous pouvons citer :

- la cristallinité du polymère : dans un polymère semi cristallin les régions cristallines sont moins perméables que les régions amorphes ; le transport a lieu principalement dans les régions amorphes ([62-63]).

- La réticulation du polymère : en diminuant les possibilités de déformation des segments de chaîne macromoléculaire la réticulation d'un polymère fait décroître la perméabilité de celui-ci - ([64-65-66])

- L'orientation des chaînes macromoléculaires : la perméabilité décroît lorsque les chaînes macromoléculaires sont orientées par étirement ([67]).

- L'épaisseur de la membrane : dans le cas de la perméation de gaz, la vitesse de transfert est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane selon la Loi de FICK ([68]). Pour les liquides il n'en est pas de même ; en effet, selon le mécanisme proposé par BINNING ([47]) dans le cas de la perméation liquide-gaz, il existe une "phase solution" qui comprend la majeure partie du film et une "zone en phase vapeur" dans laquelle se produit la vaporisation du composé en perméation ; cette zone représente une faible partie du film. Le liquide se déplace très rapidement dans la phase solution. Une certaine sélectivité peut intervenir à l'interface "phase solution" - "charge liquide" mais il est probable que la sélectivité se produise essentiellement à l'interface "phase solution" - "phase vapeur". La substance diffuse à travers la "zone phase vapeur" et l'on pense que cette diffusion est l'étape qui contrôle la vitesse du processus ([58-69]).

.../...

- La solubilité du perméat : qu'il s'agisse de composé à l'état liquide ou vapeur, la vitesse de transfert est d'autant plus grande que la solubilité du corps dans le polymère - donc l'affinité du polymère pour le perméat - est plus grande ([70 à 74]).

- La concentration du perméat : lorsqu'il s'agit de vapeurs non saturantes la vitesse de transfert augmente avec la concentration et atteint une valeur limite pour la tension de vapeur saturante ([75 à 78])

- La température : d'une façon générale l'élévation de la température augmente la vitesse de transfert mais diminue la sélectivité de ce transfert ([55-68-70-79]).

L'étude plus complète des processus de transfert a été faite par certains auteurs parmi lesquels nous citerons N. LAKSHMINARAYANAIAH ([80]) et R. SCHLÖGL ([81]) d'autres se sont limités à l'étude des problèmes posés par des cas particuliers de transfert ([82-83]).

1-4 Problèmes particuliers à l'hémodialyse

L'hémodialyse, cas particulier de la dialyse puisqu'elle nécessite un rééquilibrage de la composition sanguine à l'aide d'un plasma de composition convenable en divers composés (eau, électrolytes...), a fait l'objet de nombreuses recherches.... ([52-84-85]).

Dans le tableau 7' nous avons rassemblé certaines des recherches entreprises en ce domaine. Nous constatons que les unes visaient à mettre au point un procédé moins onéreux et d'utilisation plus aisée que l'actuelle méthode d'hémodialyse, d'autres avaient pour but de

.../...

Paramètres étudiés	Polymère constituant la membrane	Soluté	Observations	Référ.
Porosité de la membrane	Cellulose acétylée	Sucres	Transfert fonction de l'épaisseur du film et de la taille des molécules	(86)
Rapport: solvant extracteur / solution	non mentionné	NaOH	détermination du nombre d'étapes limite	(51)
Purification en continu du solvant extracteur	Cellulose	Urée, créatinine, acide urique, glucose.	Diminution du volume extracteur.	(84)
Nature du polymère	Cellulose triacétate Cellulose triacétate désacétylée	Urée, créatinine, acide urique en sol. aqueuse et urée dans sang de chien	Les membranes en DCTA sont plus actives	(85)
Solvant extracteur = solution aqueuse de P.V.P.	Cellophane	différents électrolytes	La vitesse de dialyse augmente avec la concentration de P.V.P.	(89)
Nature du polymère	Cellophane et copolyester.	Urée, acide urique créatinine	Copolyester plus efficace.	(90)
Nature du polymère	Cellophane et différents polymères réticulés.	Urée	Augmentation de la vitesse de transfert avec le taux de PVP et de PVA.	(50)

Tableau 7: Etudes faites en hémodialyse.

.../...

Paramètres étudiés	Polymère constituant la membrane	Soluté	Observations	Référ.
Température, masse moléculaire des solutés	Cellophane(cuprophane) copolyesters	Urée, sucres, acides aminés	L'affinité des solutions pour la membrane est importante.	(91)
Taux de polyoxyéthylèneglycol (P.O.E.G.)	copolyester POEG-polyéthylène téréphtalate et cuprophane	Urée, acide urique, sucres... insuline	Transfert plus rapide sauf pour les sucres avec la membrane en copolyester.	(92)
Taux de POEG	"	Urée, glucose	La sélectivité décroît lorsque le taux de POEG croît.	(49)
Type de diol polyestérifié	Copolyéther-uréthane (alcoyl) polyoxyalkyl diol+ diisocyanate	Urée, glucose acides aminés	Le type de diol utilisé a une très grande importance	(93)
Type d'appareillage utilisé.	Cuprophane	Urée, acides aminés, sucres	performances comparées à celles du rein humain	(94)

Tableau 7': Etudes faites en hémodialyse (fin)

synthétiser un nouveau polymère filmogène dont les capacités de transfert des impuretés à extraire du sang sont plus grandes que celles des membranes de cuprophane.

J. NEEL et R. FRIES ([52]) ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser des polymères du type polybase de LEWIS pour favoriser le transfert des composés électrophiles - Depuis plusieurs années la P.V.P. est utilisée comme succédané du plasma sanguin en raison de sa compatibilité avec le sang humain. Enfin, de récentes recherches sur le pouvoir complexant de certains polymères et notamment de la P.V.P. ([53]) ont montré que la complexation de cette dernière était beaucoup plus grande avec des substances non ioniques que ioniques et que son pouvoir complexant était nettement supérieur à celui de la méthyl cellulose, les liaisons hydrogène et dipôle-dipôle semblent être responsables de la formation de ces complexes.

Il nous a donc semblé intéressant d'utiliser la V.P. en tant que co-monomère dans nos recherches de synthèse d'un copolymère filmogène actif lors du transfert par dialyse de l'urée d'électrolytes et autres composés organiques en solution aqueuse.

L'autre co-monomère, le D.A.A., est choisi en raison de la possibilité qu'il a de copolymériser aisément avec la V.P. De plus il possède un atome d'hydrogène fixé à l'azote facilement substituable dans une réaction de réticulation chimique ultérieure.

Comme nous le verrons plus loin en détail, l'avantage de ce mode de synthèse de copolymère réticulé réside dans le fait qu'il est

.../...

possible, grâce à l'homogénéité de composition chimique du copolymère V.P. - D.A.A. entre autre, d'être maître du degré de réticulation. L'existence de réactions secondaires de réticulation que nous étudierons plus loin avait l'avantage, outre de ne pas modifier la nature des groupements fonctionnels existants, de laisser aux segments la possibilité de se déformer, tout en ne changeant pas le caractère d'insolubilité du copolymère réticulé.

---

2 - UTILISATION DES FILMS OBTENUS EN DIALYSE

2-1 Appareil utilisé

Les capacités de transfert par dialyse des différents films obtenus sont mesurées au moyen d'un appareil de dialyse conçu au laboratoire. Cet appareil représenté sur la figure 12 est constitué par :

- Le dialyseur (A) en acier inoxydable dont la partie inférieure est plongée dans le solvant extracteur, il est muni de canalisations permettant d'assurer une agitation de la solution.

- Une pompe à circulation (B) qui permet d'agiter la solution sans que celle-ci entre en contact avec une partie métallique quelconque de la pompe. Sur le circuit du fluide un récipient (D) permettant d'effectuer des prélèvements est installé en série.

- Un bain extracteur (C) constitué par de l'eau.

- Un thermostat permettant à la fois de maintenir la température du bain extracteur constante et d'assurer une agitation de l'eau sur la face externe de la membrane.

La quantité de soluté transférée est déterminée par dosages de celui-ci dans la solution mère. Ceux-ci sont effectués par spectrophotométrie ultra violette. Dans le cas de l'urée on forme d'abord un complexe au moyen du para dimethyl amino benzaldehyde ([95]) dont le maximum d'absorption se situe à 420 m µ . Pour les autres solutés tels que le phénol et la pyridine on utilise leurs bandes d'absorption les plus intenses en solution aqueuse, 270 m µ pour le phénol,

.../...

265 mμ pour la pyridine.

A l'aide de cet appareil de dialyse sont testées toutes les membranes des copolymères réticulés que nous avons synthétisés, les résultats obtenus sont comparés à ceux auxquels conduisent les membranes de cuprophane * dans les mêmes conditions opératoires

- volume de solution à 0,033 mole l^{-1} : 200 ml
- volume du bain extracteur : 15 l
- température du bain extracteur : 34°5
- surface de la membrane participant au transfert : 12 cm^2

Les mesures de transfert par dialyse d'un soluté à travers les membranes de copolymère réticulé permettent de déterminer la valeur du coefficient de dialyse, D, lorsque la seconde loi de FICK est vérifiée (équation 2). Dans nos expériences nous considérons que $\Delta C = C$ puisque le volume du bain extracteur est très grand à côté de celui de la solution ; Δx représente l'épaisseur de la membrane.

2-2 Résultats obtenus

Nous avons vu que de nombreux facteurs ont une importance non négligeable sur la perméabilité des films. Parmi ceux-ci la densité le poids moléculaire , la structure , le taux d'hydratation ont souvent un effet sensible sur la vitesse de perméation

* Les films de cuprophane aimablement fournis par Monsieur le Professeur TRAEGER sont utilisés dans son service pour l'hémodialyse.

de certains composés. Dans notre étude nous avons plus particulièrement porté notre attention sur des facteurs qu'il nous était possible de faire varier à volonté et de mesurer avec précision. Nous avons donc choisi de voir comment les vitesses de transfert variaient avec le degré de réticulation et le taux de V.P. dans le copolymère initial. Le domaine de variation de ces paramètres étant limité par les caractéristiques mécaniques des films que l'on pouvait obtenir.

2-2-1 Influence de la Réticulation

D'après les résultats des études précédentes il est certain que les réactions de réticulation ne font pas intervenir tous les motifs D.A.A. des chaînes macromoléculaires, mais qu'une fraction d'entre eux seulement participe à ces réactions. Malgré cela nous avons convenu de considérer qu'un copolymère V.P. - D.A.A. était réticulé à 100% lorsqu'on faisait réagir la quantité stoechiométrique de diisocyanate calculée à partir de la composition du copolymère en motifs D.A.A., les taux de réticulation inférieurs étant déterminés par le rapport (quantité de diisocyanate introduit/quantité de diisocyanate stoechiométrique). Les copolymères choisis ont un fort pourcentage en D.A.A. (38%) afin d'obtenir des films de qualités mécaniques suffisantes pour permettre leur expérimentation. Nous avons dû choisir un compromis pour la composition du copolymère initial afin, d'une part de pouvoir faire varier notablement le taux de réticulation et, d'autre part, d'avoir une teneur suffisante en V.P. pour que les transferts soient relativement importants et mesurables avec précision. Pour un échantillon titrant 37% en D.A.A. nous avons dû nous limiter à un taux de réticulation minimal de 70%.

Les résultats obtenus pour le transfert de l'urée sont rassemblés dans le tableau (7) et fig. 13

.../..

TABLEAU 7

Vitesse de transfert par dialyse de l'urée en fonction du degré de réticulation.

ylymère	Réticulant	% de Réticulation	Temps de ½ tranfert t½ (mn)	coefficient de dialyse D cm2 s^{-1} x 10^{6}
	M.D.I.	100	218	0,955
-D.A.A. 3/37	M.D.I.	90	165	1,26
	M.D.I.	80	120	1,73
	M.D.I.	70	97	2,15

On constate que la diminution du taux de réticulation induit une diminution notable du temps de demi-transfert donc un accroissement du coefficient de transfert. Le sens de variation du coefficient de transfert de l'urée est le même que celui observé pour le coefficient de perméabilité à l'eau. Cependant nous avons vu que le diamètre des "pores" variait peu d'une membrane à l'autre (tableau 6). On peut dès lors faire l'hypothèse que la variation des vitesses de transfert des solutés par dialyse n'est pas essentiellement due à une augmentation du diamètre des pores.

La fonctionnalité de l'agent réticulant joue aussi un grand rôle. C'est ainsi que l'utilisation du triphenyl-méthane triisocyanate, réticulant trifonctionnel, à la place du M.D.I. a pour effet de réduire notablement les vitesses de transfert. Dans le cas de la dialyse du phénol, les films de copolymère V.P. - D.A.A. 65/35 ont permis de mettre en évidence le fait que la vitesse de transfert était 4,3 fois plus lente en réticulant au moyen du triphényl-méthane triisocyanate à la place du M.D.I. (Tableau 8).

2-2-2 Influence du taux de V.P.

Plusieurs copolymères V.P. - D.A.A. dont la concentration en V.P. variait de 63 à 76% ont été étudiés. Ces copolymères étaient réticulés à 100% par le M.D.I. Comme dans le cas précédent nous avons été limité par la résistance mécanique des films et par leurs propriétés de transfert qui varient en sens inverse . Ceci explique la raison pour laquelle le domaine de variation de concentration en V.P. du copolymère initial est relativement restreint.

Les résultats obtenus, comparés à ceux auxquels conduisent les fibres de cuprophane, sont rassemblés dans le tableau (9 . Les valeurs

.../...

TABLEAU 8

Vitesse de transfert par dialyse de différents composés selon le type de membrane utilisée.

Membrane		Produit transféré par dialyse	t1/2 (mn) (épaisseur membrane 25 μ)
Polymère	Réticulant		
D.A.A. 65/35	M.D.I.	Urée	204
"	"	Phénol	100
"	"	Pyridine	95
D.A.A. 70/30	"	Na Cl	100
D.A.A. 65/35 65/35	triphénylméthane-4',4' 4"triisocyanate	Phénol	430
•	"	Urée	600
Cuprophane (1)		Urée	96
		Phénol	137
		Pyridine	125

(1) Résultats obtenus par Ph. Aptel - Thèse de spécialité NANCY 1968
Conditions opératoires V = 150 ml, θ = 25°, surface = 19 cm^2

TABLEAU 9

Vitesse de transfert par dialyse de l'urée selon la composition de la membrane utilisée

% V.P. dans le Copolymère V.P. - D.A.A	Réticulant	t½ mn (temps de demi-transfert)	D. x 10^6 ($cm^2 sec^{-1}$)
63	M.D.I.	220	0,947
65	M.D.I.	204	1,0
68	M.D.I.	190	1,1
71	M.D.I. M.D.I.	107 108	1,95
76	M.D.I.	68 70	3,0
0	triphényl méthane-4,4',4"-triisocyanate.	600	0,34
Cuprophane *		120	1,74

* En accord avec les résultats donnés par R.A. MARKLE [12]

des temps de demi-transfert sont calculées pour des membranes de 25 μ d'épaisseur, à partir des résultats expérimentaux. On constate que les temps de demi-transfert diminuent d'une façon appréciable lorsque le taux de V.P. croît (Tableau 9 et fig. 13).

Pour un film obtenu à partir d'un copolymère V.P.- D.A.A. titrant 76% en V.P. la vitesse de transfert de l'urée est 1,75 fois plus grande qu'avec les films de cuprophane. Les résultats que nous avons obtenus avec la cuprophane sont compatibles avec ceux donnés par MARKLE ([51]), seul auteur à préciser ses conditions opératoires.

Cette influence du taux de V.P. sur la vitesse de transfert de l'urée peut être liée à plusieurs facteurs dont :

- la nature chimique de la V.P., basique au sens de LEWIS
- au degré d'hydratation des membranes qui augmente avec le taux de V.P.
- au taux de réticulation plus faible en raison de la décroissance du taux de D.A.A. et, par voie de conséquence à l'augmentation du diamètre des "pores".

2-2-3 Influence du soluté

Il était important de se rendre compte si la nature du soluté (masse moléculaire, propriétés chimiques) avait une influence sur les vitesses de transfert observées.

Certains auteurs ([51-91]) avaient remarqué que le transfert des solutés par dialyse à travers des membranes de cuprophane était d'autant plus lent que la masse moléculaire du soluté était plus grande. (Tableau 10) L'influence de la nature de la membrane avait été également mise en évidence.

.../...

TABLEAU 10

Vitesse de transfert par dialyse de différents composés

Composé	Masse Moléculaire	Membrane	
		Copolyéther	Cuprophane
		temps de ½ transfert	
Urée	60,8	58	68
glycine	75,1	183	105
L. Alanine	89,1	201	120
B. Alanine	89,1	317	120
Créatinine	113,1	117	123
hydroxyproline	113,1	264	140
Acide Urique	168,1	127	320
Glucose	180	268	223
Sucrose	342	397	270
Raffinose	504	930	450
Bacitracin	1411	568	720
Polysarcosine	6700	36 % en 30 heures	15% en 30 heures
Insuline	12000	26 % en 30 heures	Pas de transfert

Les résultats que nous avons obtenus avec l'urée, le phénol, la pyridine et le chlorure de sodium sont rassemblés dans le tableau 8.

On constate que la vitesse de transfert de la pyridine est sensiblement égale à celle du phénol, mais le transfert de l'urée est deux fois plus lent. A l'inverse, les membranes de cuprophane permettent le transfert de l'urée à une vitesse nettement supérieure à celles des transferts du phénol et de la pyridine.

.../...

2-3 Commentaire des résultats

Les études que nous avons entreprises en ce domaine avaient pour but de voir si le degré de réticulation et la composition chimique du copolymère V.P. - D.A.A. avaient une influence sur les vitesses de transfert observées. Il fallait également voir si l'on pouvait atteindre des vitesses de transfert supérieures à celles observées avec les membranes de cuprophane.

2-3-1 Influence du degré de réticulation et du taux de V.P.

En ce qui concerne l'influence du degré de réticulation et de la composition chimique du copolymère initial nous avons pu mettre en évidence l'augmentation notable de la vitesse de transfert de l'urée lorsque, soit le taux de V.P. augmentait, soit le degré de réticulation diminuait. A l'heure actuelle nous ne pouvons pas dire quel est de ces deux paramètres celui qui a la plus grande importance. En effet, il est justifiable de penser que l'augmentation des vitesses de transfert observée en diminuant le degré de réticulation est dûe à une augmentation du gonflement du film dans l'eau. Ceci étant lié à la possibilité qu'ont les segments macromoléculaires, compris entre les noeuds de réticulation, de donner lieu à des déformations de plus grande amplitude , comparativement à celles qui se produisent lorsque le copolymère est réticulé à 100%. Par conséquent, les interactions du soluté avec les différents éléments des segments des chaînes macromoléculaires sont facilitées et, par le fait même, la concentration du soluté au sein de la membrane doit augmenter ; ceci conduit à augmenter la vitesse de transfert du soluté de la phase "solution" à la phase "extraction". Lorsqu'on élève le taux en V.P. du copolymère on agit sur deux paramètres qui sont d'une part, le nombre de sites pouvant donner lieu à

des réactions de réticulation et, d'autre part, la composition des segments de chaîne compris entre les noeuds de réticulation.

La comparaison des résultats obtenus en faisant varier le taux de V.P. peut être faite en ne considérant que la quantité de réticulant utilisée pour chacun des copolymères. Lorsque l'on passe du copolymère V.P.-D.A.A. 63/37 au copolymère V.P./D.A.A. 76/24, le taux de D.A.A. diminuant de 1/3 environ ($\frac{37-24}{37} = 0,35$) , la quantité de M.D.I. nécessaire à la réticulation de ce dernier ne sera que 65% de celle nécessaire pour le copolymère 63/37. Or dans le cas du copolymère 63/37 nous avons vu que les temps de demi transfert observés, lorsque le taux de réticulation est à 70%, sont voisins de 100 minutes. Par extrapolation de la courbe t½ = f (d° de réticulation) fig. 13 on trouve qu'avec un degré de réticulation de 65% on atteindrait un temps de demi-transfert égal à 80 mn. Celui-ci est très proche de ce que l'on a obtenu à partir du copolymère 76/24 (env. 70 mn). Aussi, compte tenu de la précision des mesures,on ne peut pas affirmer que la différence existant entre les résultats obtenus à partir d'un copolymère V.P.-D.A.A. 76/24 réticulé à 100% comparés à ceux d'un copolymère V.P.-D.A.A. 63/37 réticulé à 65% soit due aux propriétés propres de la V.P. . Il aurait fallu avoir la possibilité d'étudier un domaine de variation plus étendu . S 'il avait été possible de déterminer avec précision le pourcentage de fonctions isocyanate donnant lieu à des réactions secondaires nous aurions pu, en supposant que ce pourcentage ne varie pas d'un échantillon à l'autre, mettre en évidence l'influence de chacun des constituants du copolymère dans le transfert des différents solutés,mais il semble difficile de pouvoir évaluer avec précision l'importance de ces réactions secondaires .

Néanmoins nous avons pu mettre en évidence le fait qu'il est possible de fabriquer des copolymères réticulés filmogènes permettant le transfert de l'urée par dialyse beaucoup plus rapidement qu'avec

les membranes de cuprophane ; les vitesses étant, dans le cas du copolymère 76/24, 1,75 fois plus grande que celles observées avec la cuprophane.

L'étude du transfert de solutés autres que l'urée nous a permis de préciser le mécanisme semblant gouverner ce processus. En effet, des expériences faites avec la cuprophane montrent que l'urée est le composé qui est transféré le plus rapidement comparativement au phénol et à la pyridine. Or c'est le phénomène inverse que nous observons avec nos copolymères, le phénol et la pyridine sont dialysés deux fois plus rapidement que l'urée (tableau 9). Nous avons mesuré les coefficients de perméabilité à l'eau, celui du copolymère 65/35 est beaucoup plus faible que celui de la cuprophane (0,55 contre 1,2 env.). Dans ce cas nous devons considérer les affinités qui peuvent exister entre les différents solutés et la membrane étudiée. La cuprophane est de la cellulose pure, spectre infra rouge représenté sur la figure 14, capable de donner lieu à des liaisons hydrogène .

Le soluté doit donc posséder des atomes suffisamment électronégatifs pour pouvoir être lié à la cellulose par liaison hydrogène , pour former des complexes. L'urée a plus de possibilités d'interréagir que le phénol, composé acide, et que la pyridine, base très faible ($K_b = 1,4 \cdot 10^{-9}$). Le copolymère réticulé que nous utilisons, polybase au sens de LEWIS, possède des sites basiques qui sont les fonctions amide disubstituées et les groupes carbonyle, mais aussi des sites acides constitués par les fonctions amide monosubstituées qui, grâce à l'atome d'hydrogène qu'elles portent, peuvent donner lieu à l'existence des liaisons hydrogène (cf. spectre infra rouge fig. 15). Grâce à ce comportement le copolymère étudié est moins sélectif que la cuprophane en ce qui concerne la nature chimique des composés pouvant interréagir avec lui. Il n'en constitue pas moins un milieu

.../...

de transfert dont la sélectivité est liée aux possibilités d'interaction soluté-polymère.

De récentes études faites sur le pouvoir complexant de la P.V.P. [53] ont montré que celle-ci était beaucoup plus efficace que la méthyl cellulose. Le degré d'interaction étant beaucoup plus grand pour les substances non ioniques que pour les composés ioniques (*), la tendance à former des complexes augmente avec le nombre de groupes capables de donner ces types de liaisons et, dans de nombreux cas, il est possible de prévoir au moins qualitativement les interactions d'après les propriétés chimiques du soluté.

L'utilisation du triphényl-méthane triisocyanate-4,4',4" à la place du M.D.I., en quantités stoechiométriques égales, a pour effet de faire décroître notablement la vitesse de transfert du phénol ; elle est environ 4 fois plus faible avec le copolymère V.P.-D.A.A. 65/35.

La distance moyenne existant entre les atomes d'azote des fonctions isocyanate étant la même et la nature chimique des réticulants étant identique on ne peut pas envisager l'influence de ces paramètres. Enfin, le réticulant trifonctionnel donne toujours lieu à des réactions secondaires comme le prouve son action sur le D.A.A., monomère, dans les mêmes conditions opératoires qu'avec le copolymère. Il semble donc que la seule hypothèse permise soit celle d'une diminution du taux des réactions secondaires comparativement à ce qui se passe lors de l'utilisation du M.D.I. Par voie de conséquence un plus grand nombre de motifs D.A.A. participent à la réaction de réticulation. Ceci a pour effet d'une part, de réduire la distance existant entre les segments macromoléculaires, donc d'augmenter la "compacité" du copolymère réticulé et, d'autre part, de réduire la longueur des segments

(*) L'étude des fonctions thermodynamiques montre que ce sont les liaisons hydrogène et les liaisons dipôle-dipôle qui sont principalement responsables de la formation des complexes (53)

.../...

de copolymère compris entre deux points de réticulation, d'où une limitation de l'amplitude des déformations de ces segments.

2-3-2 Hypothèse relative au processus de transfert

Le processus selon lequel doit s'effectuer le transfert par dialyse peut s'expliquer à l'aide de la figure représentant la structure du polymère. En effet le copolymère réticulé et hydraté constitue une sorte de gel dans lequel l'eau joue le rôle de véhicule permettant le transfert d'une molécule de soluté d'un site à un autre. Les sites sont définis par les groupements fonctionnels des différents motifs du polymère capables de donner lieu avec des molécules de soluté, à la formation de complexes. Ainsi lorsqu'une membrane de copolymère est mise au contact, par l'une de ses faces, d'une solution d'un composé quelconque, un certain nombre de molécules de soluté sont transférées de la solution à la membrane, la concentration de soluté au sein de celle-ci étant liée à l'affinité qu'a le composé à transférer pour le polymère constituant la membrane.

Lorsque l'autre face est mise en contact avec le solvant pur, la membrane joue alors le rôle de barrière entre la solution et le solvant. Les molécules de soluté passent du polymère dans le solvant extracteur. La vitesse de ce transfert est fonction de l'écart de concentration existant entre la phase polymère et la phase extractive. Plus la concentration du soluté au sein de la membrane sera élevée, plus on aura des chances pour que le transfert de celui-ci dans la phase extractive soit rapide.

Il en résulte que le transfert d'un composé quelconque par dialyse n'est possible que si, d'une part, le polymère constituant la

membrane peut donner lieu à la formation de complexes avec le soluté et, d'autre part, que les molécules ainsi complexées peuvent se déplacer d'un site accepteur à un autre.

3 - UTILISATION DES FILMS OBTENUS EN PERMEATION

Le principal intérêt de ce procédé réside dans le fait qu'il est possible dans quelques cas d'enrichir certains mélanges binaires en l'un de leurs constituants, ou bien d'extraire d'un mélange un de ses éléments à un degré de pureté appréciable - ([69-96]). Les résultats obtenus jusqu'à présent dans ce domaine montrent que pour chaque type d'enrichissement étudié il n'existe qu'une seule sorte de membrane dont les caractéristiques sont bien déterminées. D'autre part, la connaissance des propriétés de transfert d'une membrane vis-à-vis de composés purs ne permet pas de prévoir le mélange binaire pour la purification duquel elle pourrait être employée ([83]).

A la suite des résultats obtenus en dialyse, il était souhaitable d'étudier le comportement des membranes de copolymère réticulé dans le domaine de la perméation.

Dans ce but nous avons tout d'abord conçu un appareil qui permette de travailler avec des liquides ou des vapeurs, à température désirée, et avec les différences de pression contrôlables de part et d'autre de la membrane. Ensuite nous avons mesuré les vitesses de transfert des différents corps à l'état pur et enfin, les propriétés de transfert sélectives pour des mélanges binaires.

3-1 Appareillage utilisé

L'appareil que nous avons conçu pour mener cette étude est représenté sur la fig.16 Il se compose essentiellement d'une cellule en acier inoxydable (fig. 17) et d'une installation en verrerie.

.../...

Il est possible avec ce montage de mesurer les vitesses de transfert de composés à l'état gazeux, vapeur ou liquide, à des températures désirées, les différences de pression de part et d'autre de la membrane pouvant être fixées entre 0 et 760 mm de mercure.

La détermination de la quantité de substance transférée peut se faire soit par pesée soit par mesure de la tension de vapeur, le volume dans lequel a lieu l'évaporation étant étalonné au départ.

3-2 Résultats obtenus

Nous avons choisi de mesurer les vitesses de transfert à partir de composés à l'état liquide en raison de la simplicité des manipulations. L'utilisation de liquides a d'autre part l'avantage de permettre des transferts plus rapides qu'avec les gaz ou les vapeurs.

En premier lieu, les vitesses de transfert de certains composés à l'état pur ont été déterminées, ceci devant permettre de voir si la vitesse de perméation était dépendante de la nature chimique de la substance étudiée. Ensuite des membranes, dont le taux en V.P. variait, étaient expérimentées afin d'observer si la variation de composition chimique pouvait conduire à des modifications des vitesses de transfert.

Enfin, à partir des résultats obtenus, nous avons sélectionné 3 mélanges binaires pour étudier la sélectivité des membranes vis-à-vis de chacun des composés de ces mélanges binaires.

Quelques essais comparatifs ont été faits avec des membranes de PTFE sur lesquelles de la vinyl-pyridine avait été greffée par voie radiochimique.

.../...

Dans le tableau 11 sont rassemblées les valeurs obtenues pour le transfert d'eau, EtOH , $CHCl_3$ et benzène. La différence de pression de part et d'autre de la membrane était faible (2 à 3 cm Hg).

On remarque tout d'abord que la nature chimique du composé influe beaucoup sur la vitesse de transfert; plus il a tendance à gonfler la membrane, plus il est transféré rapidement.

- en second lieu la composition chimique du copolymère constituant le film a peu d'influence.

A la lumière de ces résultats nous avons décidé de n'utiliser qu' un seul type de membrane , celles à taux de D.A.A. élevé, car elles sont plus solides.

Des essais ont été également effectués en faisant le vide (P $\simeq$ 0,05 mm Hg) dans le compartiment extraction. La différence de pression de part et d'autre de la membrane étant alors égale à 1 atmosphère. On ne remarque pas d'accroissement notable de la vitesse de transfert. (cf. tableau 12).

Dans les tableaux 13, 14 et 15 sont rassemblés les résultats obtenus avec les mélanges binaires ; chloroforme-cyclohexane ; chloroforme-hexane et chloroforme-éthanol.

Les variations d'épaisseur des membranes, selon le type de solvant dans lequel elles sont conditionnées, ont été mesurées. Les valeurs obtenues sont inscrites dans le tableau 16.

Enfin, des membranes de vinyl-pyridine greffées par voie radiochimique sur du P.T.F.E. (taux de greffage égal à 17%) fourni par Monsieur CHAPIRO ont été également expérimentées. Les résultats obtenus pour le transfert d'éthanol et de chloroforme sont rassemblés dans le tableau 17.

.../...

Copolymère. VP-DAA.	réticulé 100 %	Eau g/h/m^2	épaiss. film	t°	EtOH g/h/m^2	épaiss. film	t°	$CHCl_3$ g/h/m^2	épaiss. film	t°	Benzène g/h/m^2	épaiss. film	t°
33,5	66,5	50	85µ	23°	450	80µ	23°	3225	100	23°5	800	85	23°
46,5	53,5	120	70	23°	425	85	23°	3250	90	22°	900	75	22°
58	42	145	75	20°	390	105	20°						
65	35				430	112	22°	3130	100	22°	800	70	21°

Tableau 11 - Vitesses de transfert de différents composés purs.

TABLEAU 12

Vitesse de transfert de différents composés purs

Copolymère V.P. - D.A. 42-58 .Différence de pression = 1 atm.

Composé	Température	Vitesse de perméation	
		Surface=20cm^2	
Eau	27°	≃80 mg/h	40 g / h / m^2
Alcool allylique	20°	≃2,6 g/h	1300 g / h / m^2
Cyclohexane	28°	≃ 5 mg/h	2,5 g / h / m^2
Cylopentadiène	27°	≠ 0	
Hexane	22°	≃ 10 mg/h	5 g / h / m^2
O. dichlorobenzène	23°	≃ 55 mg/h	27,5 g / h / m^2

TABLEAU 13

Perméation sélective du mélange binaire chloroforme-cyclohexane
Membrane de copolymère V.P.-D.A.A. 33,5-66,5 réticulé à 100%

	Perméation sous une différence de pression de:	
	env. 3 cm Hg	1 atm.
Concentration initiale en volume	47,5 % de $CHCl_3$	45,5 % de $CHCl_3$
Concentration du perméat en volume	73% "	82% "
Température	23°	23°
Débit / heure / m^2	1150 g	1450 g
Epaisseur de la membrane	110 µ	110 µ
Pression dans le compartiment extraction	$\simeq$ 3 mm Hg	$0,2 > P \geqslant 0,05$ mm de Hg

TABLEAU 14

Perméation sélective du mélange binaire chloroforme-hexane
Membrane copolymère V.P.-D.A.A. 33,5-66,5 ,réticulé à 100%
Perméation sous $\Delta P = 1$ atm.

Concentration initiale en volume	41% de $CHCl_3$
Concentration du perméat en volume	83% de $CHCl_3$
Température	18°5
Débit/h/m^2	$\simeq$ 2000 g.
épaisseur de la membrane	$\simeq$ 100 µ
Pression dans le compartiment extraction	$0,2 > P \geqslant 0,05$ mm Hg

TABLEAU 15

Perméation sélective du Mélange binaire Chloroforme-Ethanol
Membrane copolymère V.P.-D.A.A. 33,5-66,5 réticulé à 100%
Perméation sous une différence de pression de 1 atm.

Concentration initiale en volume	88% de $CHCl_3$
Concentration du perméat en volume	91,5%
Température	17°5
Débit / h / m^2	6150 g.
épaisseur de la membrane	$\simeq$ 110 μ
Pression dans le compartiment extraction	$0,2 > P \geqslant 0,05$ mm Hg.

TABLEAU 16

Comparaison d'épaisseur du film selon le solvant dans lequel il est conditionné.

Etat du film	Epaisseur	Diamètre
film sec	65 µ	70 mn
hydraté	65	70 mn
conditionné dans le benzène	75	76 mn
conditionné dans chloroforme	90	90 mn

Tableau 17

Perméation de différents composés purs
Membranes de Vinyl-pyridine greffée sur PTFE

Taux de greffage	17%	
épaisseur de la membrane	$\simeq$ 17 μ	
Pression dans le compartiment extraction	$0,2 < P < 0,05$ mm Hg	
Produit transféré	EtOH	$CHCl_3$
température	22°	19°
Vitesse de transfert g / h / m^2	$\simeq$ 6,5 g	$\simeq$ 8,5 g

3-3 Commentaire des résultats

D'après les résultats que nous avons obtenus dans le cas des composés purs, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les solvants les plus acides, au sens de LEWIS, sont ceux qui ont les vitesses de transfert les plus élevées.
- ces solvants gonflent le copolymère, le sens de variation du gonflement est le même que celui des vitesses de transfert.
- la composition chimique de la membrane est pratiquement sans influence sur les vitesses de transfert observées.

Pour envisager d'étudier l'influence de la composition chimique de la membrane sur les vitesses de transfert, il aurait sans doute fallu expérimenter des composés de nature chimique différente, par exemple des composés basiques au sens de LEWIS.

Lors des essais de perméation sélective nous avons remarqué tout d'abord qu'il était impossible de séparer le chloroforme de l'éthanol ; d'autre part, la vitesse de transfert du mélange obtenu est beaucoup plus grande que celle du chloroforme et de l'éthanol à l'état pur.

Dans le cas du mélange chloroforme-cyclohexane on obtient un enrichissement notable en chloroforme, nous avons observé que cet enrichissement est plus élevé lorsque la différence de pression, de part et d'autre de la membrane, est de 1 atmosphère plutôt que de 3 cm de mercure environ.

Pour le mélange chloroforme-hexane, l'enrichissement en chloroforme du perméat est plus grand que dans le cas précédent bien que l'écart entre les températures d'ébullition de ces deux composés soit

.../...

plus faible que celui existant entre celles du chloroforme et du cyclohexane. Cette différence d'enrichissement doit être due au comportement non idéal du mélange chloroforme-cyclohexane.

Nous avons constaté, en accord avec d'autres auteurs ([83]), qu'il n'est pas possible de prévoir les propriétés d'une membrane vis-à-vis d'un mélange binaire à partir des résultats obtenus avec les corps purs. Seule, l'expérimentation d'un grand nombre de mélanges peut permettre de trouver une utilisation intéressante d'une membrane donnée, pour une purification par le procédé de perméation sélective.

Enfin, il ne faut pas escompter pouvoir obtenir, en une seule opération, un des composés du mélange initial à un degré de pureté excellent.

Les résultats que nous avons obtenus permettent, comme ceux obtenus par d'autres chercheurs ([69-47]), d'envisager l'extension du procédé de perméation sélective dans le domaine industriel.

.../...

CONCLUSION

Afin de disposer d'un polymère synthétique filmogène ayant les propriétés d'une polybase de LEWIS et susceptible d'être ultérieurement réticulé par un diisocyanate, nous avons procédé à la copolymérisation de la N- vinyl-pyrrolidone et du diacétone-acrylamide. Ce dernier réactif peut en effet être aisément préparé en condensant l'acétone et l'acrylonitrile.

Les deux monomères en question ont été copolymérisés par voie radicalaire en opérant en solution dans le benzène et en initiant la réaction par l'α,α'-azobisisobutyronitrile. Bien que nous ayons surtout cherché à atteindre des taux de conversion élevés plutôt qu'à étudier en détail la cinétique de cette polymérisation particulière, le dosage des deux types de segments introduits dans le copolymère lorsque le degré d'avancement est de l'ordre de 90%, nous a montré que cette teneur est proportionnelle à celle du mélange initial des co-monomères. Le coefficient de proportionnalité est d'autant plus grand que la concentration globale des monomères initialement introduits dans la solution est plus faible. Nous avons pu vérifier que les rapports de réactivité de la N vinyl-pyrrolidone et du diacétone-acrylamide sont respectivement proches des valeurs 0,1 et 1 ce qui correspond à des conditions où l'on peut envisager d'effectuer une copolymérisation azéotrope.

Les polymères obtenus sont polydispersés en masse moléculaire mais l'indice de polydispersité ($\gamma = \overline{M_W} / \overline{M_n}$) qui est voisin de 1,5 indique que la terminaison des chaînes croissantes se fait par recombinaison plutôt que par dismutation.

.../...

En ce qui concerne la structure de ces produits, on peut dire qu'il s'agit vraisemblablement d'espèces statistiques. En outre, le tracé de la parabole des masses permet de préciser qu'ils sont homogènes en composition chimique bien que le taux de conversion atteint à la fin de la synthèse soit élevé. Cette particularité est favorable au but recherché parce qu'elle rend plus aisées les opérations de fractionnement.

Conformément à ce qui est généralement observé avec les copolymères statistiques, la solubilité du composé mixte obtenu est la résultante de celles des deux homopolymères limites. D'une façon générale, le copolymère conserve les principales propriétés des polybases de LEWIS, à savoir une solubilité dans les milieux aqueux et organiques accompagnée d'une insolubilisation progressive dans l'eau lorsque l'on élève la température.

Les copolymères de N- vinyl-pyrrolidone et de diacétone-acrylamide peuvent être réticulés par action d'un diisocyanate aromatique lequel réagit d'une façon assez complexe avec les dipôles N-H des motifs acrylamide. Des essais systématiques ont été effectués avec le toluylène -2,4 diisocyanate, son dimère, le naphtalène -1,5 diisocyanate, le diphénylméthane -4,4' diisocyanate et son homologue trifonctionnel pris dans la série du triphénylméthane. Dans tous les cas nous avons pu, en contrôlant la température, faire en sorte que la gélification ait lieu au moment même où l'on forme la membrane par évaporation d'un collodion benzénique préalablement étalé sur une surface plane. On obtient ainsi des films dont les qualités mécaniques sont satisfaisantes lorsque l'agent réticulant est le diphénylméthane -4,4' diisocyanate. Ultérieurement nous avons renoncé au second de ces deux dérivés parce qu'il donne naissance à des pellicules qui ne gonflent pas assez lorsqu'elles sont placées au contact de l'eau. Signalons en outre que le diphénylméthane -4,4' diisocyanate présente l'avantage

supplémentaire de pouvoir être manipulé aisément parce qu'il peut être facilement purifié et qu'il se conserve sans évolution notable.

Les membranes ainsi obtenues ont été mises à l'épreuve dans deux types de montages de fractionnement. En premier lieu, nous avons cherché à les utiliser comme écrans en dialyse. Jusqu'à présent les films qui permettent d'atteindre les plus grandes vitesses de transfert sont les feuilles de cuprophane qui équipent les appareils d'hémodialyse médicale (reins artificiels). De nombreux facteurs au nombre desquels la porosité, la nature chimique du polymère qui constitue la membrane, son état de réticulation, la présence de plastifiants, les taux d'hydratation ou de gonflement, déterminent le comportement qu'adopte une pellicule organique lorsqu'on l'interpose entre deux milieux liquides. Dans le cas qui nous occupe, nous avons pu nous assurer que la porosité était approximativement la même pour toutes les membranes étudiées et que les paramètres les plus importants étaient la composition du copolymère et son degré de réticulation. En agissant sur ces deux grandeurs, nous avons cherché à obtenir des écrans dont les caractéristiques soient comparables à celles des membranes de cuprophane. Dans ce but nous avons étudié systématiquement la dialyse de l'urée, en milieu aqueux, à travers des films préparés en réticulant totalement des copolymères dont le titre en N- vinyl pyrrolidone était compris entre 63 et 76%, cette dernière limite nous étant imposée par l'obligation d'opérer avec des membranes suffisamment résistantes du point de vue mécanique. Ces expériences nous ont permis d'observer, avec des pellicules où la concentration en N- vinyl-pyrrolidone était voisine de 76%, des temps de demi-transfert d'urée inférieurs de 45% à ceux qui caractérisent la cuprophane. Cette supériorité des membranes de poly-vinyl-pyrrolidone réticulée se manifeste d'une façon encore plus nette dans le cas des

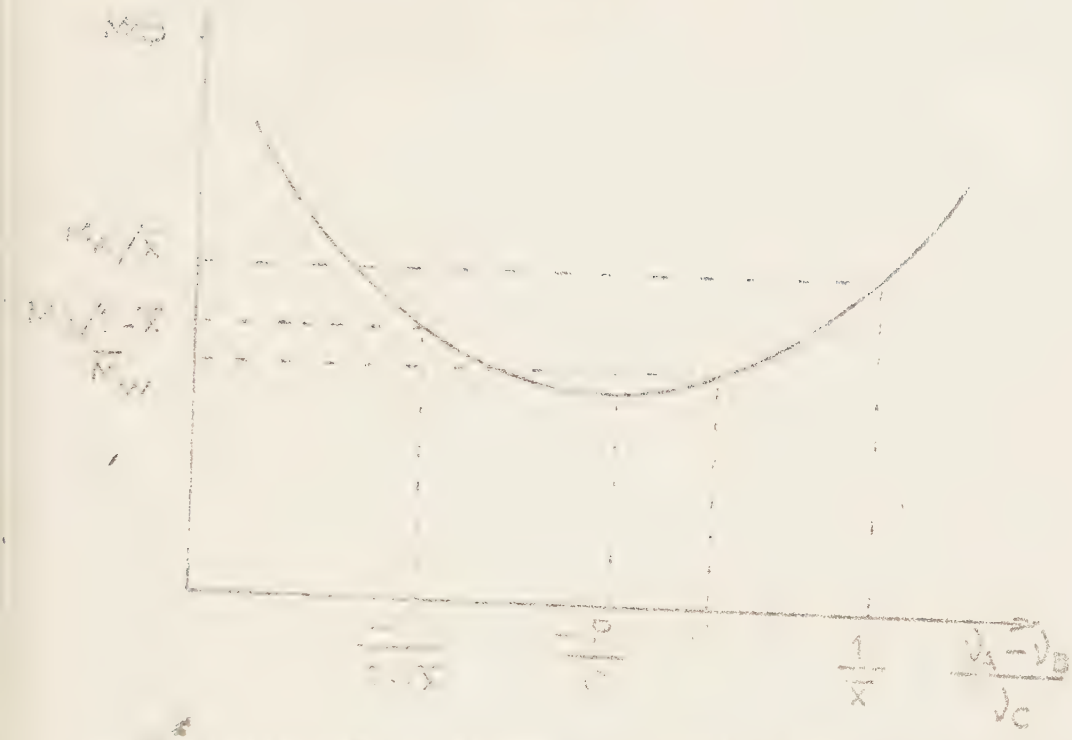
.../...

solutés actifs comme la pyridine et le phénol car on constate alors une accélération de la dialyse contrairement à ce qui se produit lorsque l'on utilise un écran cellulosique.

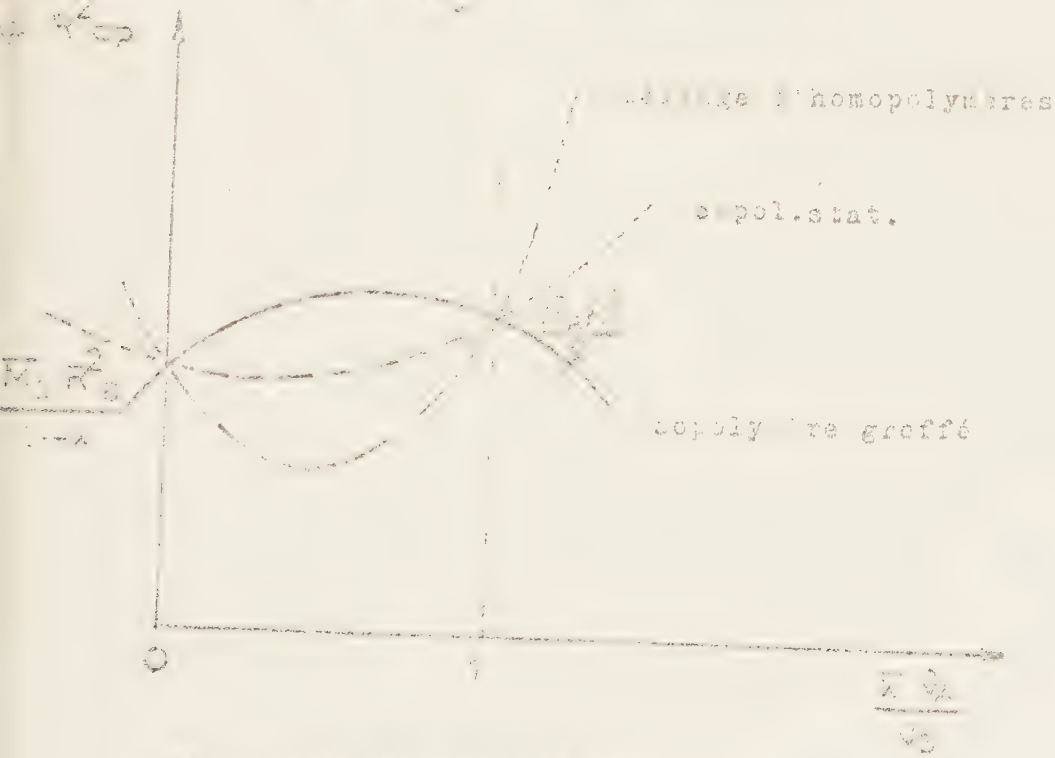
Enfin, nous avons également cherché à apprécier les services que pouvaient rendre les nouveaux films dont nous disposions, dans le domaine de la pervaporation. Nos essais ont consisté à étudier le transfert d'une espèce chimique déterminée en en provoquant l'évaporation à travers une membrane placée en contact direct avec la surface du liquide.

Ainsi que nous l'attendions, nous avons observé des débits relativement plus importants pour les composés qui, à l'exemple du chloroforme, peuvent former des liaisons hydrogène avec les sites nucléophiles du copolymère et qui provoquent, de ce fait, un gonflement notable de la pellicule. Ces résultats, acquis en opérant avec des liquides purs, ne peuvent être qu'indicatifs lorsqu'il s'agit de prévoir ensuite le comportement de la membrane vis-à-vis d'un système binaire car il se produit souvent des phénomènes d'entraînement qui augmentent les vitesses de transfert aux dépens de la sélectivité du fractionnement. Toutefois, nous sommes parvenu à enrichir de façon notable un mélange chloroforme-cyclohexane en opérant sous une dépression d'une atmosphère et nous avons atteint le maximum d'efficacité dans le cas du système chloroforme-hexane bien que les températures d'ébullition des deux constituants soient très rapprochées (61° C et 69° C).

Dans tous les cas, le débit global était de l'ordre de 1500 grammes de pervaporat par m^2 et par heure ce qui correspond à un rythme remarquablement élevé par comparaison aux autres membranes connues.



- Variation de [illegible] apparente. $\bar{M}_w$ app, en fonction de [illegible]



- [illegible]
Variation [illegible] en [illegible] variable caractéristique de la [illegible]

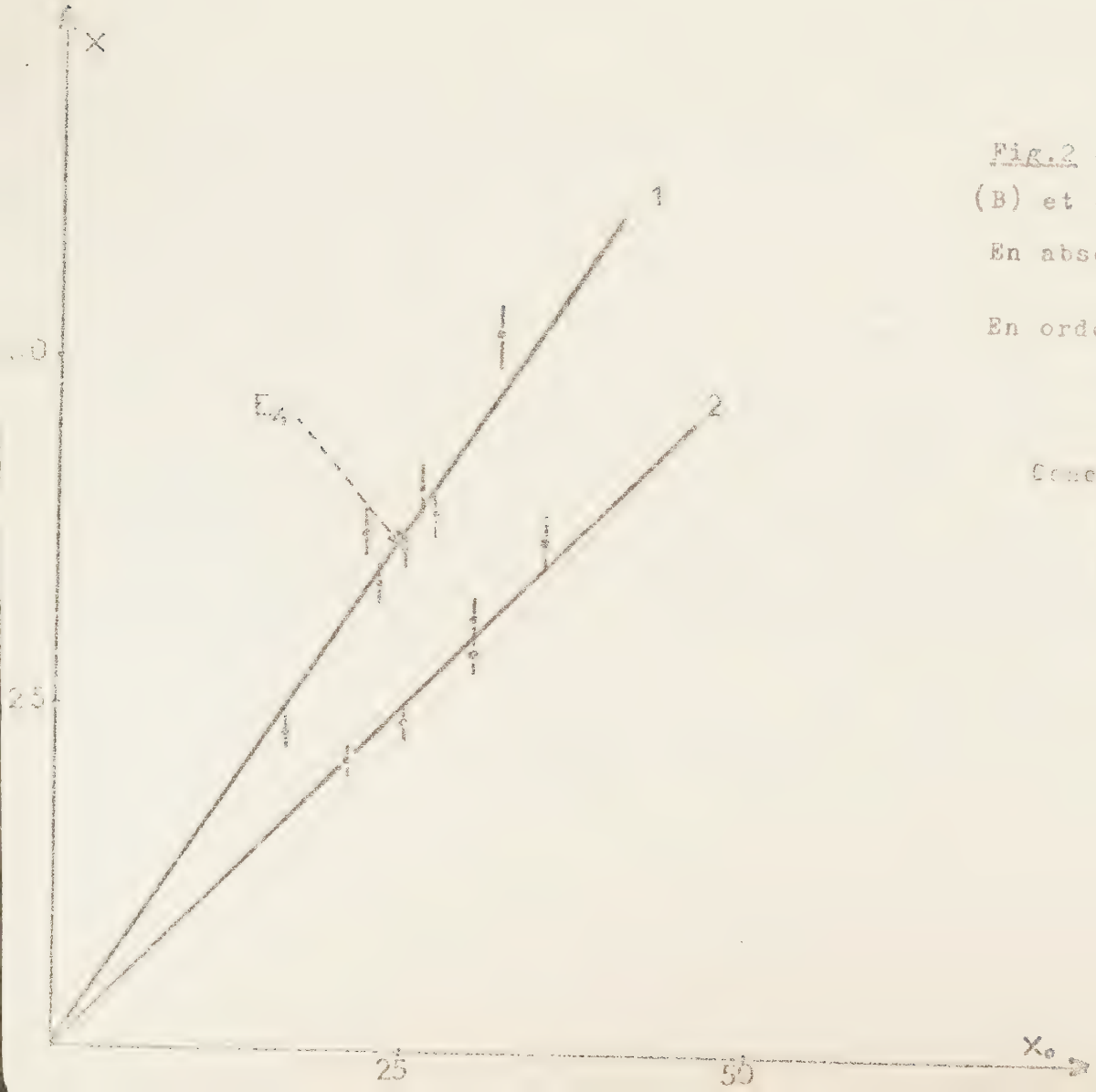


Fig.2 - Copolymérisation de la N-vinylpyrrolidone (B) et du diacétone acrylamide (A)

En abscisse: x_o = fraction pondérale en (A) dans le mélange initial

En ordonnée: x = fraction pondérale en (A) dans le copolymère isolé lorsque le taux de conversion est proche de 90 %

Concentration globale en monomère :

1 = 2,5 g/100 ml^{-1}

2 = 5 g /100 ml^{-1}

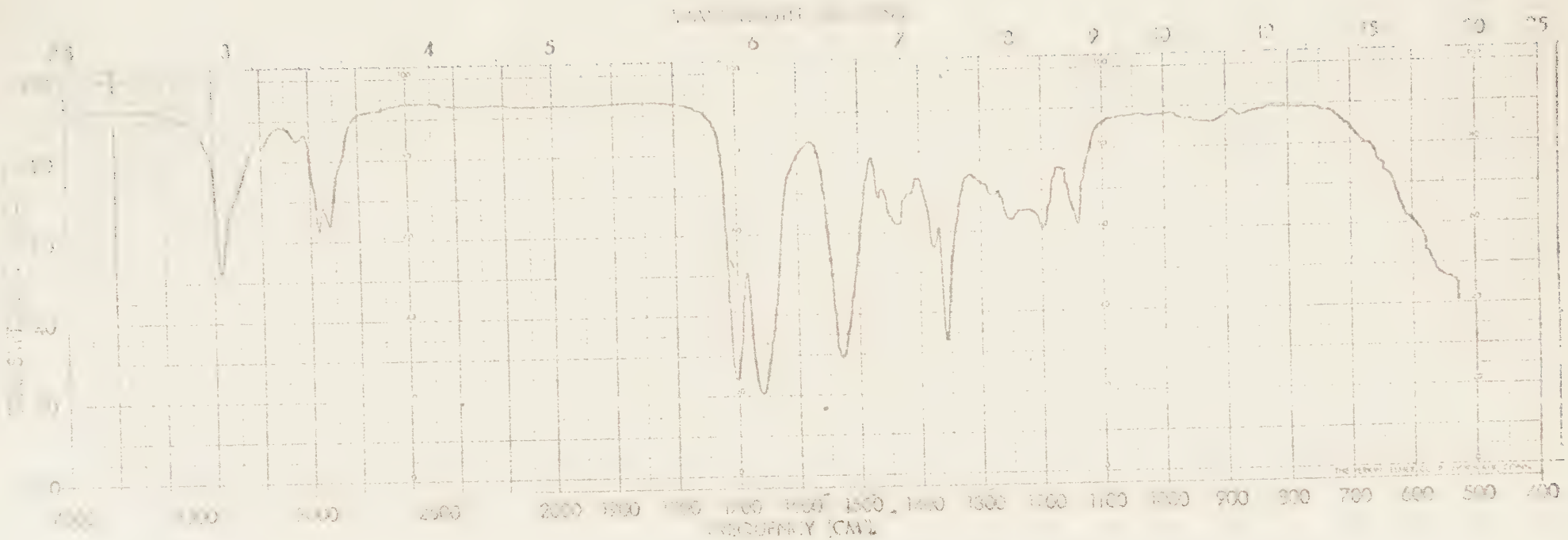


Fig.3- Spectre infra-rouge du polydiacétone acrylamide

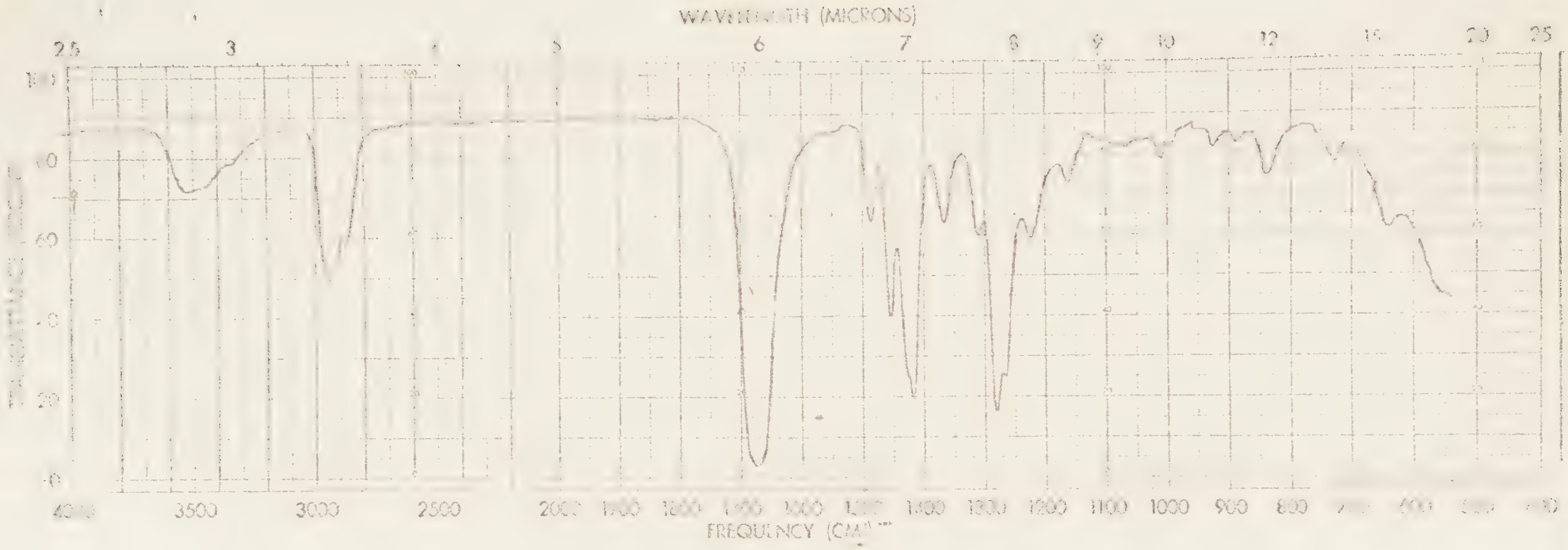


Fig.4- Spectre infra-rouge de la polyvinylpyrrolidone

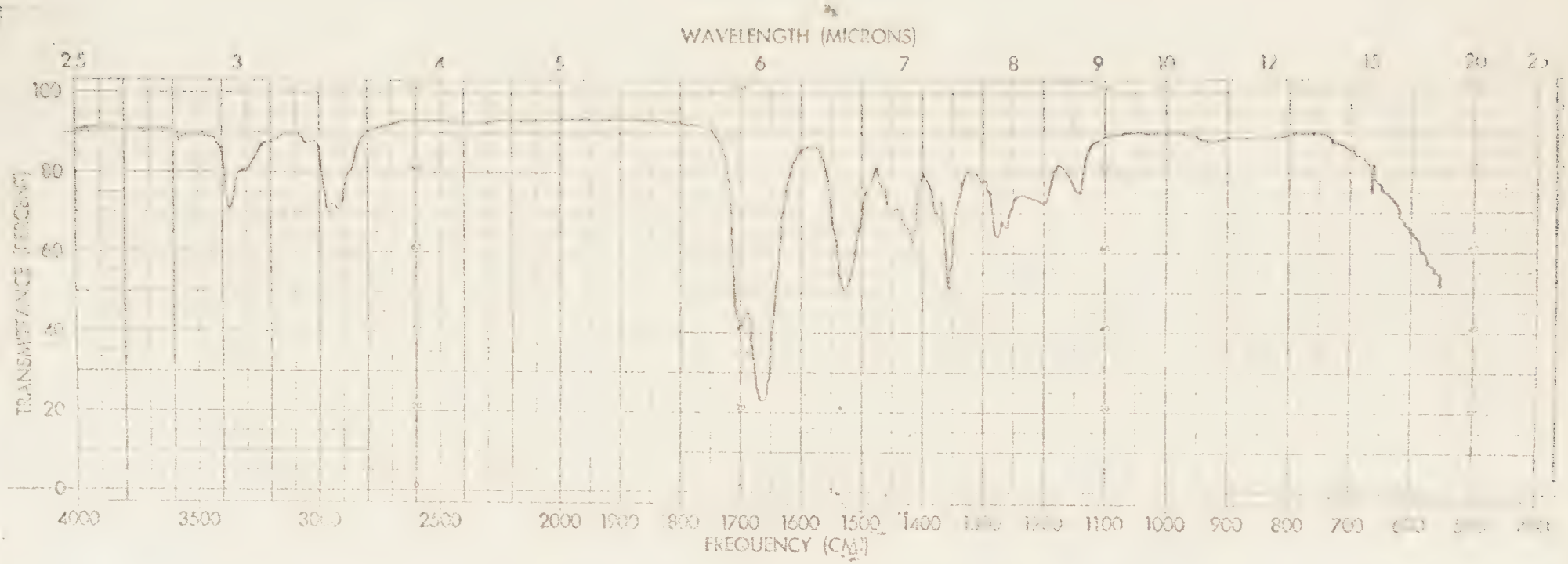


Fig. 5 - Spectre infra-rouge du copolymère V.P.-D.A.A.

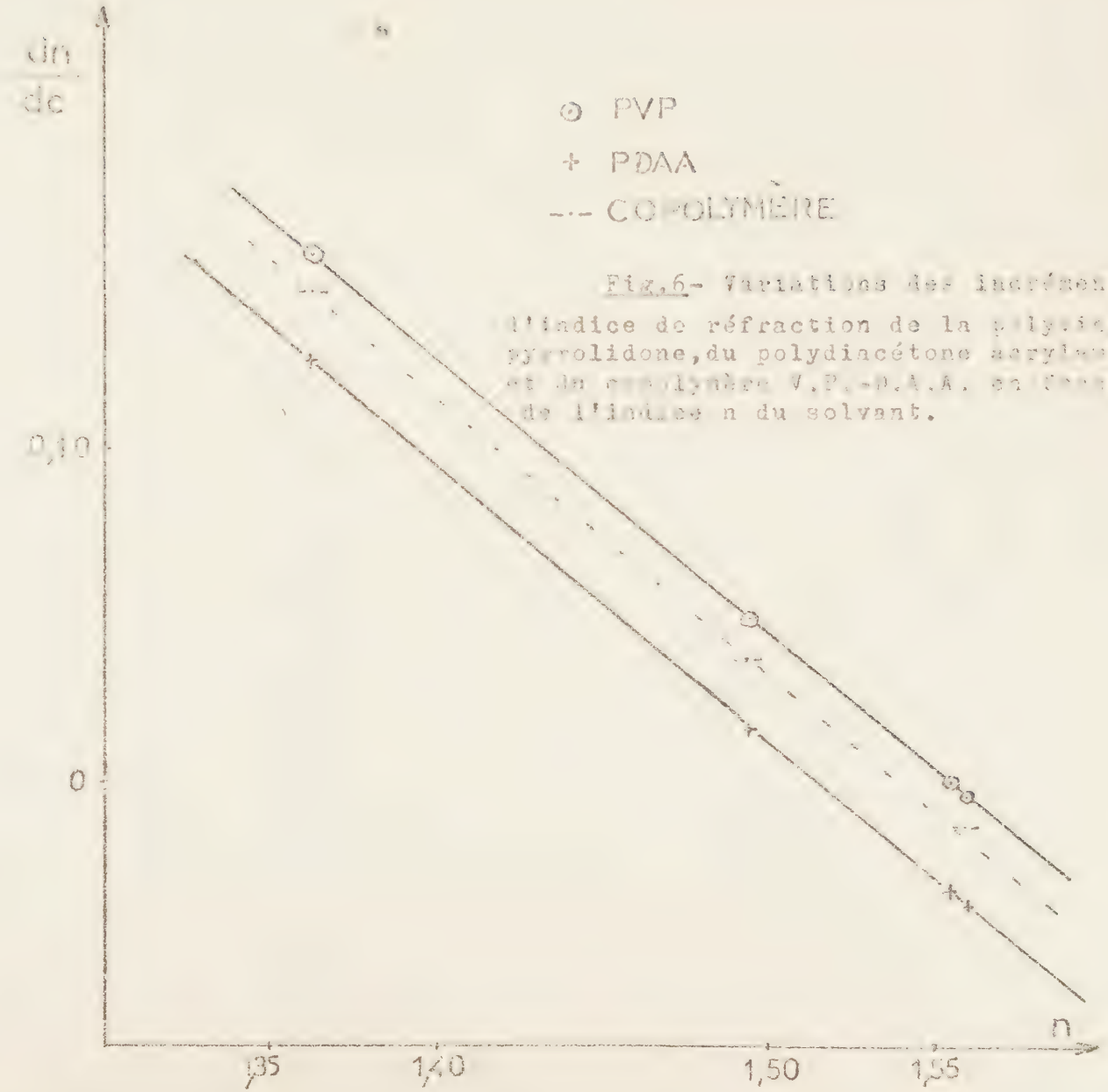


Fig.6- Variations des incréments d'indice de réfraction de la polyvinylpyrrolidone, du polydiacétone acrylamide et du copolymère V.P.-D.A.A. en fonction de l'indice n du solvant.

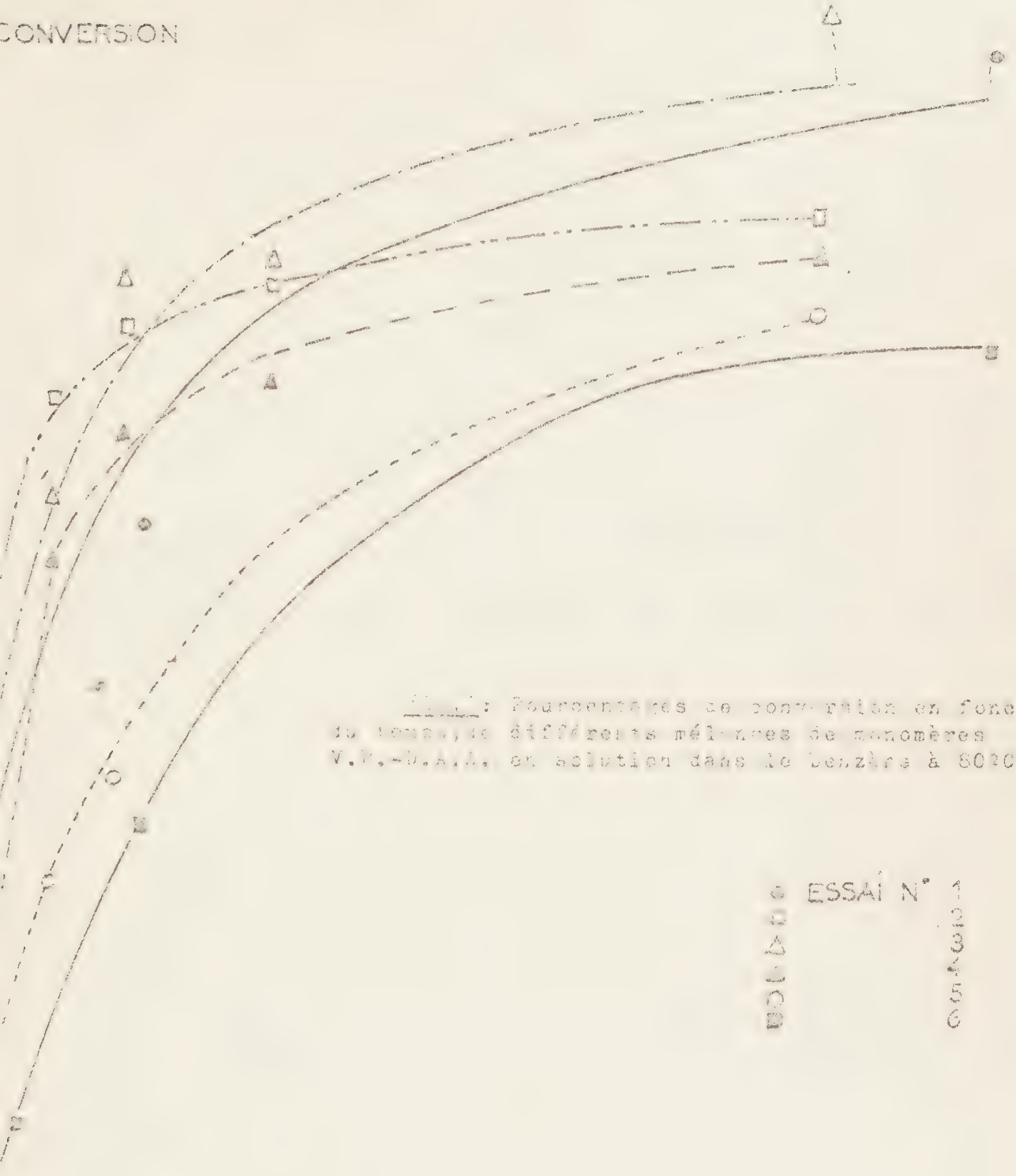


Figure : Pourcentages de conversion en fonction du temps, des différents mélanges de monomères V.P.-D.A.A. en solution dans le benzène à 60°C.

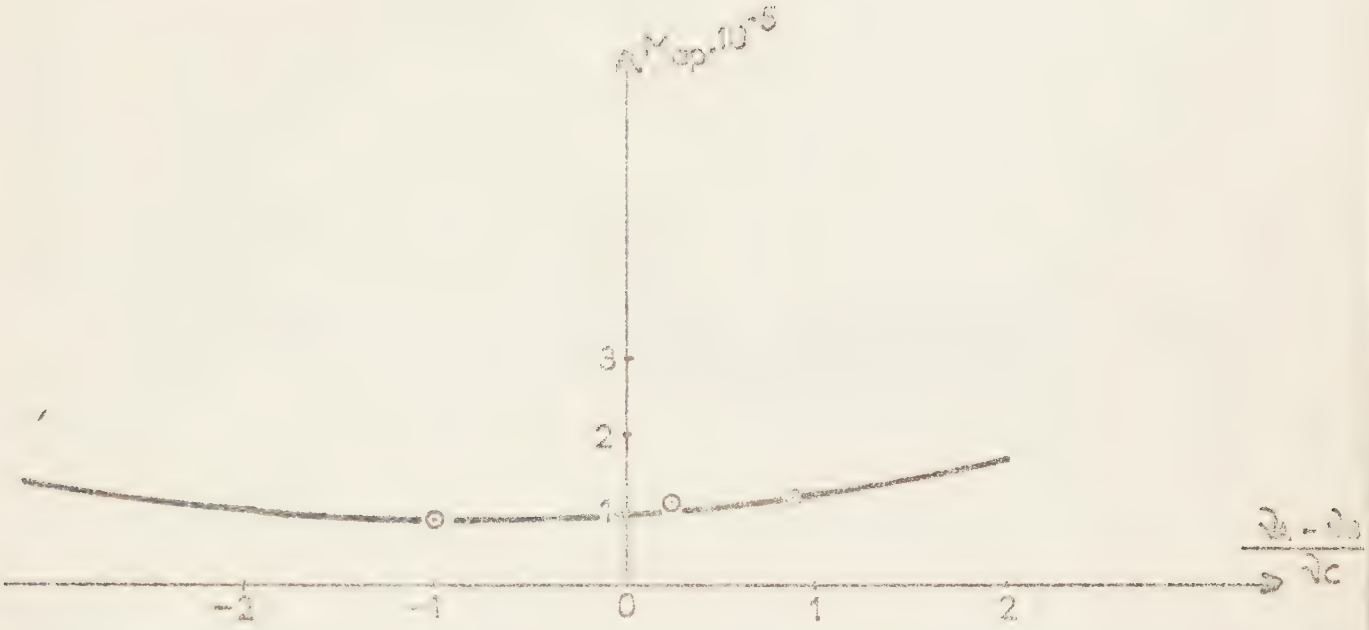
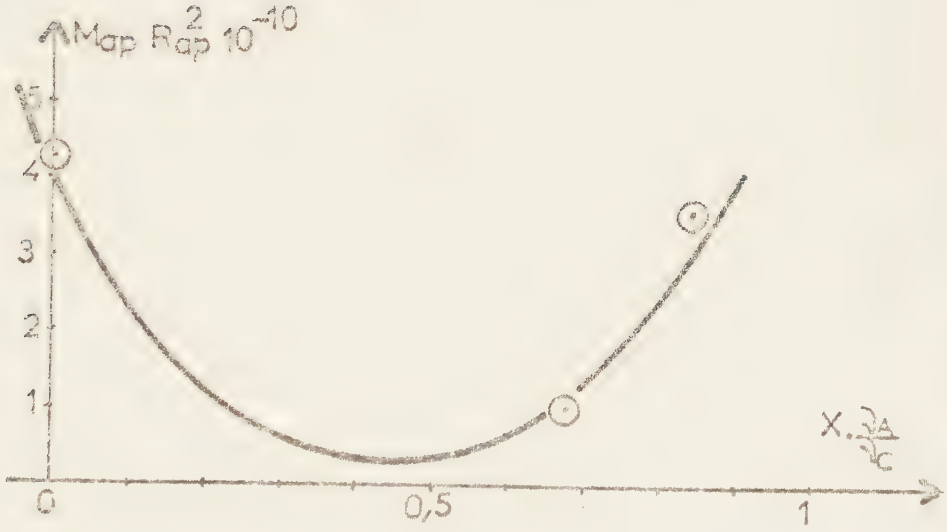


Fig.8- Variation de la masse moléculaire apparente du copolymère C en fonction du rapport $\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_C}$ (parabole des masses).

Fig. 9- Variation du produit Map R_{ap}^2 caractéristique du cupolymère C en fonction du rapport $x\ \nu_A/\nu_C$ (parabole des rayons de giration).



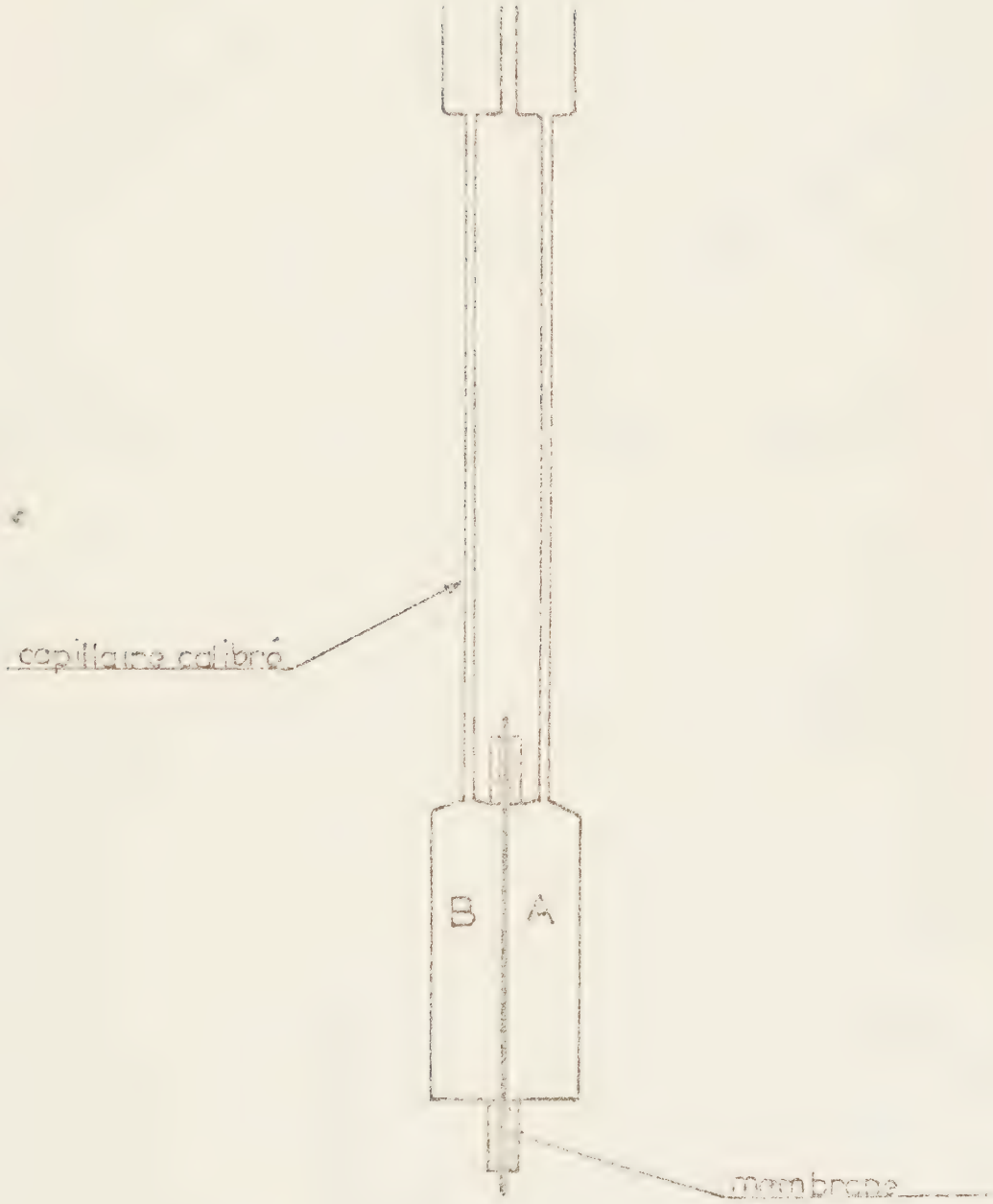
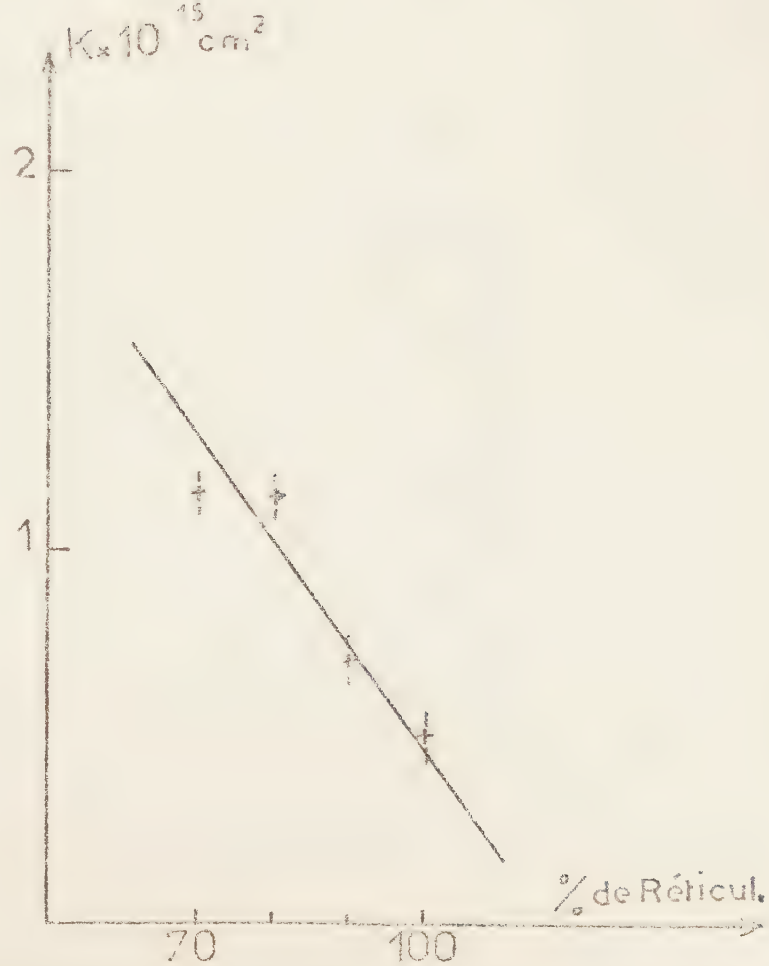


Fig.10- Cellule de mesure des coefficients de perméabil

Fig.11 - Variations du coefficient de perméabilité à l'eau en fonction du taux de V.P. et de degré de réticulation.



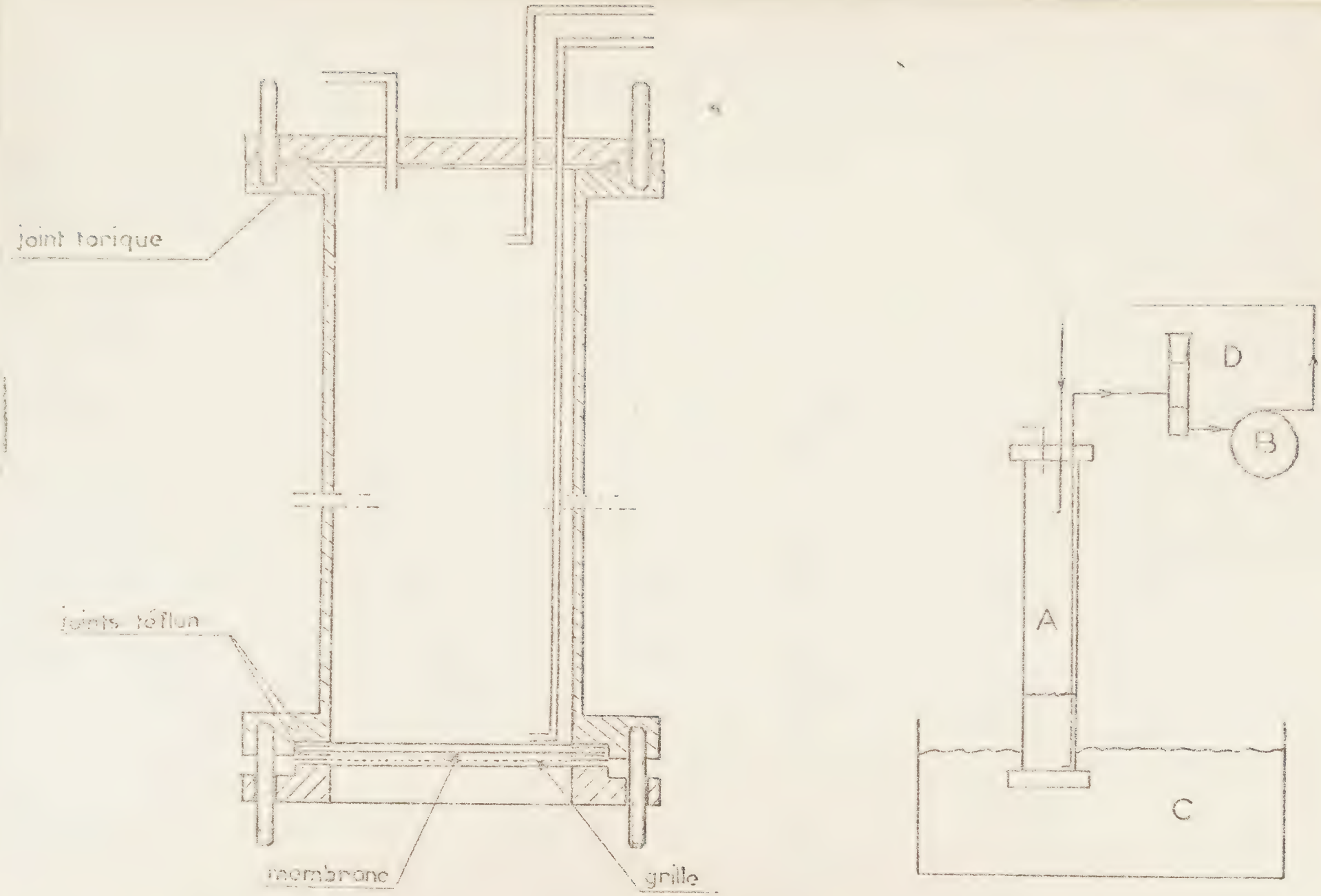
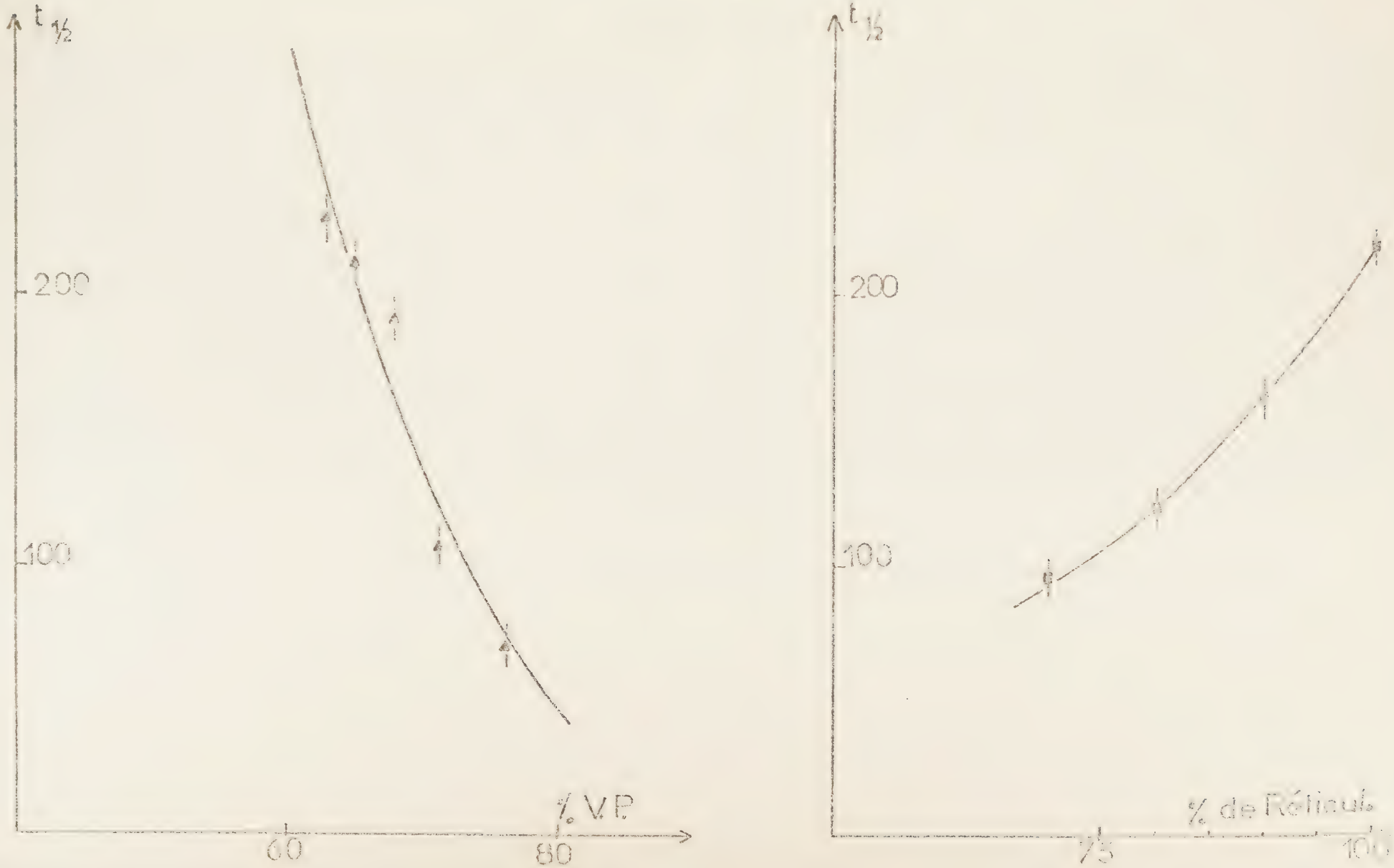


fig.12- Installation de dialyse et détail du dialyseur.

Fig.13 - Variations du temps de demi-transfert ($t_{1/2}$) en fonction du taux de V.P. et du degré de réticulation.



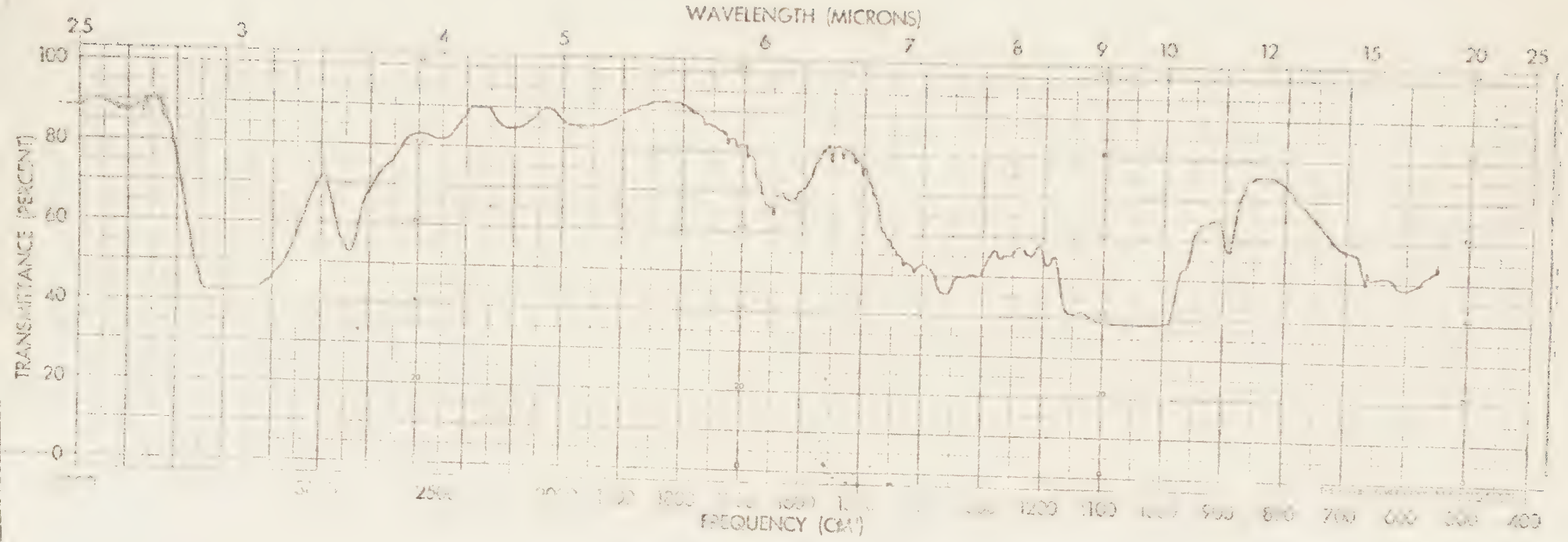


Fig.14- Spectre infra-rouge de la cuprophane (cellulose pure)

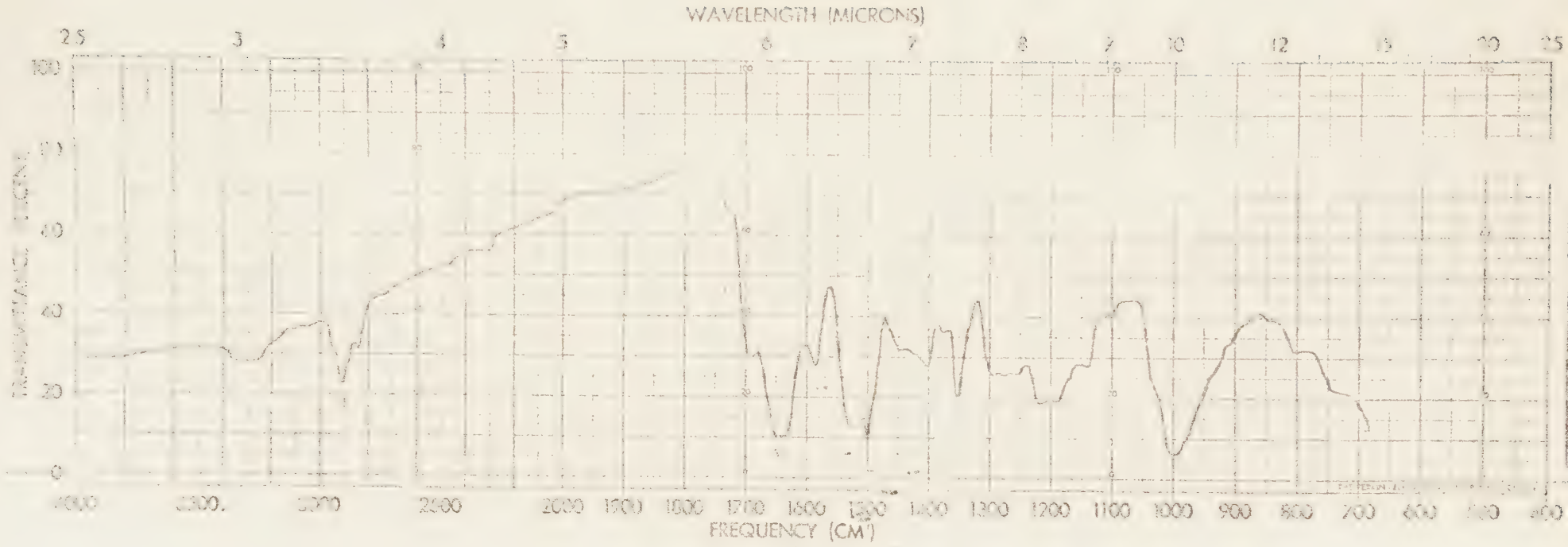


Fig.15- Spectre infra-rouge du copolymère V.P.-D.A.A. réticulé.

Perméation liquide-vapeur

Mélange liquide (100 ml) en F

Cellule à température $\theta \geqslant \theta$ ambiante

piegeage : - sous vide D relié à la station de vide
A obturé
$\Delta p = P$ atmosphérique

- sous pression proche de la pression atmosphérique
C relié à A par pompe à circulation $\Delta p \approx 3$ cm de Hg.

Perméation vapeur-vapeur

Mélange liquide en E à la température θ_1

Cellule à la température θ, $\theta > \theta_1$

Piegeage : - sous vide, D relié à la station de vide
A obturé
$\Delta p = P^{\theta}$ vapeur

- sous vide partiel C relié à A par pompe à circulation
$\Delta p < P^{\theta}$ vapeur

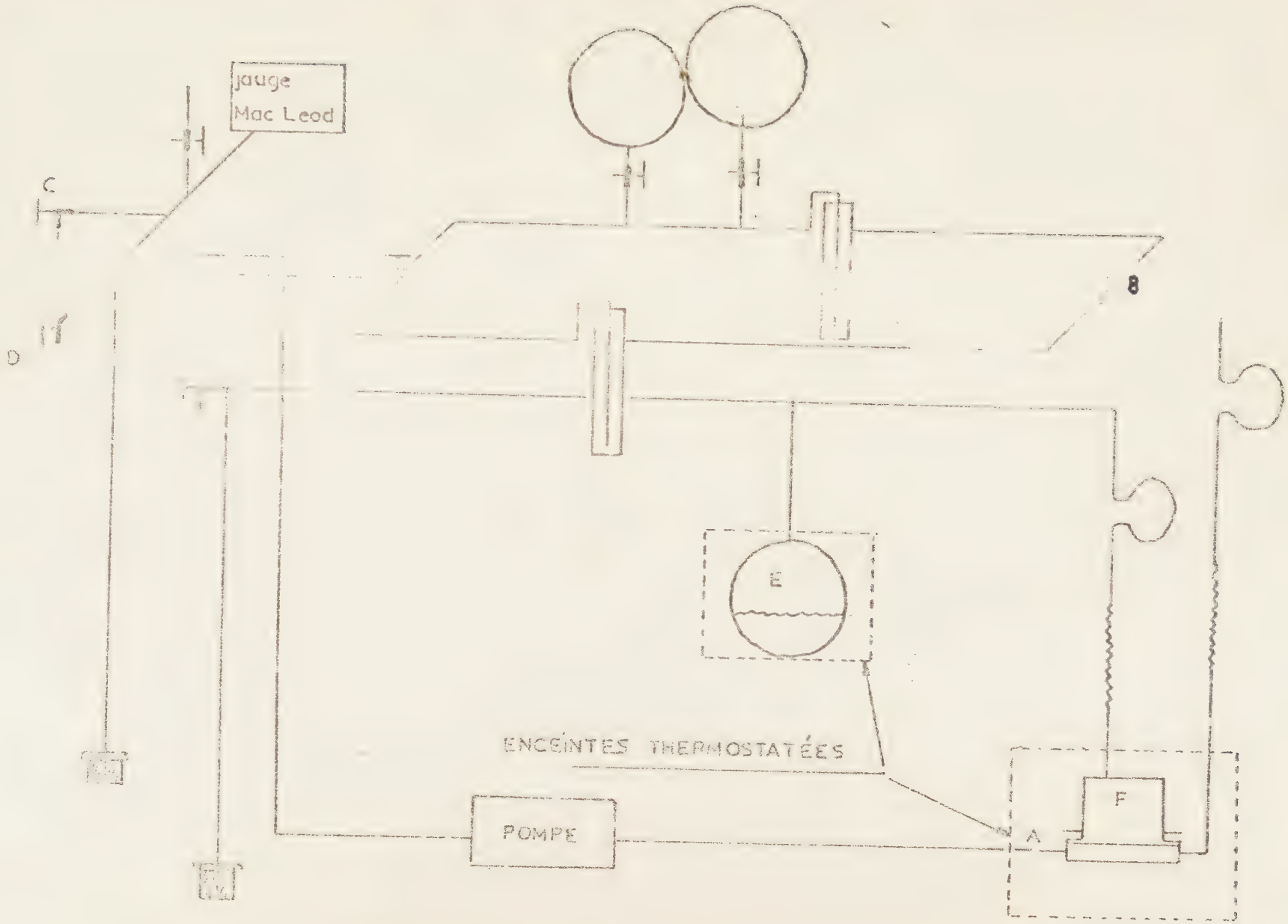


Fig. 16- Appareil de mesure des vitesses de perméation.

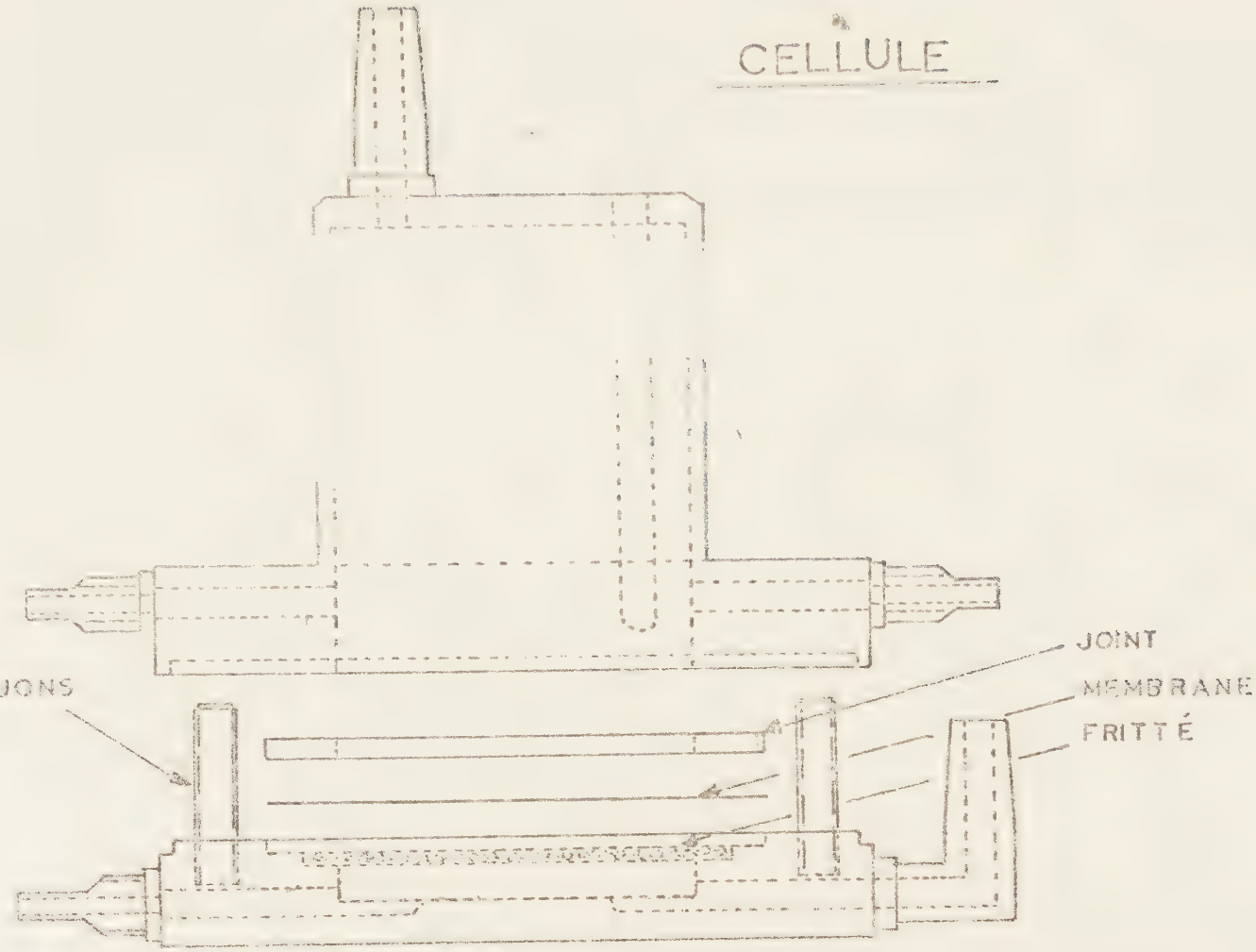


Fig. II- Cellule de perméation

B I B L I O G R A P H I E

(1) - F.R. MAYO et F.M. LEWIS
J. Amer. Chem. Soc. 66, 1594, (1944)

(2) - C. WALLING. J. Amer. chem. Soc. 71, 1930, (1949)

(3) - C.H. BAMFORD The kinetics of vinyl polymerisation by radical mechanism.
Butterworths Scientific Publications-London (1958)

(4) - H. BENOIT Bunsen diskussion stagung
Ludwigshafen (1965).

(5) - W. BUSHUK et H. BENOIT Can. J. Chem. 36, 1616, (1958)

(6) - M. LENG Thèse, STRASBOURG, (1962)

(7) - P. CORDIER Thèse, PARIS, (1964)

(8) - Y. GALLOT, P. REMP et H. BENOIT
C.R., 253, 989, (1961)

(9) - H. BENOIT J. Polym. Sci. 64, 1589, (1963)

(10) - L.E. COLEMAN et J.F. BORK
J. Polym. Sci. 3 , 1601, (1965)

(11) - J.W. BREITENBACH et H. EDEL-HAUSER
Symposium International de la chimie macomoléculaire - La Ricerca Scientifica (25ème Année) (1955)

(12) -A.M TROZZOLO, E. LIEBER . Méthodes et Réactions de l'Analyse Organique . M. PESEZ et P. POIRIER Ed. (1952)

.../...

(13) - E.J. MEEHAN J. Polym. Sci. 1,175, (1946)

(14) - A.S. DUN, B.D. STEAD Trans. Farad. Soc. 50, 279, (1954)

(15) - G. ALLEN, G. GEE et J.P. NICHOLSON
Polym. 1, 90, (1947)

(16) - P. CORDIER J. Chim. Phys. 3, 423, (1967)

(17) - S.H. PINNER et J.V. STABIN
J. Polym. Sci. 9, 575, (1952)

(18) - C. WIPPLER et G. SCHEIBLING
J. Chim. Phys. 51, 220, (1954)

(19) - C.I. CARR et B.H. ZIMM
J. Chem. Phys. 18, 1616, (1950)

(20) - B.H. ZIMM J. Chem. Phys. 16, 1091, (1948)

(21) - M. REY-LAFON et J. LASCOMBE
J. Chim. Phys. 64 N° 10, 1435, (1967)

(22) - L.J. BELLAMY. The infrared Spectra of Complex Molecules
J. WILEY et SONS 2nd Ed (1959)

(23) - L. BARNES, R.B. GORRE et coll.
Ind. Engng. Chem. Anal. 19, 620, (1947)

(24) - J. RATCHFORD J. Amer. Chem. Soc. 71, 647, (1949)

(25) - P.A. ALBERTSON Partition of Cell Particles and Macromolecules, page 13, ALMQVIST et WIKSELL, STOCKOLM, (1960)

(26) - J.C. BEVINGTON et R.P. TAYLOR
J. Polym. Sci. 14, 463, (1954)

(27) - M. LAUTOUT et J. MAGAT Z. für Phys. Chem.
16, 292, (1958)

.../...

(28) - B. SEBILLE, Thèse, PARIS (1961)

(29) - D.H. CHADWICK et T.C. ALLEN
U.S. Patent 2, 733, 254 (1956)

(30) - R. GREFF Polymer Seminar of Polytechnic
Instituteof BROOKLYN
Vol 18 n° 1 (1968)

(31) - Y. IWAKURA, K. UNO, K. ICHIKAWA
J. Polym. Sci., Part. A., Gen. Papers, U.S.A.,
N° 8, 3387, (1964)

(32) - R.A. MARKLE, R.D. FALB et R.I. LEININGER
Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organ/s. 10, 22, (1964)

(33) - M.L. WHITE J. Phys. Chem. 64, 1563, (1960)

(34) - M.F. REFOJO J. Appl. Polym. Sci. 9, 3417, (1965)

(35) - V. E. SHASHOUA, W. SWEENY et R.F. TIETZ
J. Amer. Chem. Soc. 82, 886, (1960)

(36) - A.W. HOFMANN, Ber. 3, 761, (1870)

(37) - H.L. SNAPE J. Chem. Soc. 49, 254, (1886)

(38) - H. SOBUE, Y. TABATA et K. ICHIKAWA
J. Polym. Sci., Part C, 4, 943, (1963)

(39) - G. NATTA, J. DI PIETRO et M. CAMBINI
Makromol. Chem. 56, 200, (1962)

(40) - J.V. MITCHELL J. Royal Inst. 2, 101, 307, (1831)

(41) - R.J. KOKES et F.A. LONG J. Amer. Chem. Soc. 75, 6142, (1953)

(42) - S. WELLER et W.A. STEINER
Chem. Engng. Progress. 46, 585, (1950)

(43) - S. WELLER et W.A. STEINER
J. Appl. Phys. 21, 279, (1950)

.../...

(44) - D.W. BRUBAKER et K. KAMMERMEYER
Ind. Engng. Chem. (Anal. ed.) 46, 686, (1954)

(45) - R.N. RICKES Ind. and Engng. Chem. 58, N° 6, 19, (1966)

(46) - H. BENT J. Polym. Sci. 24, 387, (1957)

(47) - R.C. BINNING et R.J. LEE
Ind. Engng. Chem. 53, 45, (1961)

(48) - T. GRAHAM Trans. Roy. Soc., London, 151, 183, (1861)

(49) - S.B. TUWINER Diffusion and Membrane Technology,
Reinhold Publishing Corp. NEW YORK (1962)

(50) - D.J. LYMAN, B. H. LOO et W.M. MUIR
Trans Amer. Soc. Artif. Int. Organs 11, 91, (1965)

(51) - R.A. MARKLE, R.D. FALB
Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs 10, 22, (1964)

(52) - C.C. OLDENBURG
Ind. Engng. Chem. Progress Design and Development 6 N° 1, 111, (1967)

(53) - G. JÜRGENSEN-EIDE et P. SPEISER
Acta Pharma Suecina 4 N° 3, 185, (1967)

(54) - J. NÉEL et R. FRIES J. Chim. Phys. 494, (1965)

(55) - E.R. THORNTON, V. STANNETT et M. SZWARC
J. Polym. Sci. 28, 465, (1958)

(56) - C.E. ROGERS, V. STANNETT et M. SZWARC
J. Phys. Chem. 63, 1406, (1959)

(57) - T.K. KWEI et W.K. ARNHEIM "The diffusion of Gases through
filled Polymers" Polymer preprints vol. 6 Avril (1965)

(58) - C.E. ROGERS, J.A. MEYER, V. STANNETT et M. SZWARC
"Permeability of plastics Films and coated Papers to
Gases and Vapours" TAPPI Monogr. Ser. N° 23 (1962)

.../...

(59) - V. STANNETT et Y. YASUDA
J. Polym. Sci., Part B, 1, 289, (1963)

(60) - M. SALAME The Permeation. A correlating Parameter for liquid permeability in hydrocarbon Polymers - Talk presented at 50th A.I.Ch.E. Buffalo (1963)

(61) - G.A.R. WILSON Plastics, 86, Mai (1965)

(62) - A.W. MYERS, C.E. ROGERS, V. STANNETT et M. SZWARC
TAPPI 41, 716, (1958)

(63) - A.S. MICHAELS et H.J. BIXLER
J. Polym. Sci. 50, 1413, (1961)

(64) - R.M. BARRER et G. SKIRROW
J. Polym. Sci. 3, 549, (1948)

(65) - R.M. BARRER J. Phys. Chem. 61, 178, (1957)

(66) - M.L. WHITE J. Phys. Chem. 64, 1563, (1960)

(67) - V. MORICI et F. PROTOSPATARO
Mat. plast. 21, 1136, (1961)

(68) - R. C. BINNING, R.J. LEE, J.F. JENNING et E.C. MARTIN
Ind. Engng. Chem. 53, 45, (1961)

(69) - J. MARECHAL et L. BOURGEOIS
Ind. Chim. Belge 26, 895, (1961)

(70) - C.J. VAN AMERONGEN
J. Polym. Sci. 5 N° 3, 307,(1950)

(71) - H. YASUDA et V. STANNETT
J. Polym. Sci. 57, 907, (1962)

(72) - J.W. CARTER et B. JAGANNADHASWAMY
British Chem. Engng. 9 N° 8, 523, (1964)

.../...

(73) - R.F. SWEENY et A. ROSE
Ind. Engng. chem. Prod. Res. et Develop.
Vol. 4 N° 4, 248,(1965)

(74) - C.E. ROGERS, V. STANNETT et M. SZWARC
J. Polym. Sci. 45, 61, (1960)

(75) - R.M. BARRER J. Phys. Chem. 61, 178, (1957)

(76) - H. FUJITA "Encyclopedia of Polymer Science and Technology"
Vol. 5, 65, (1966)

(77) - N.N. LI, R.B. LONG et E.J. HENLEY
A.I. Ch.E. Journal 57 N° 3, 18, (1965)

(78) - W.N. VANDERKOOL, M.W. LONG et R.A. MOCK
J. Polym. Sci. 56, 57, (1962)

(79) - J.V. CARTER et B. JAGANNADHASWAMY
Symposium of the less common means of separation ;
I.N.S.T.N. Chem. Engrs, 35, (1963)

(80) - N. LAKSHMINARAYANAIAH
Chem. Reviews 65 N° 5, 491, (1965)

(81) - R. SCHLÖGL "Stofftransport durch Membranen" Dr D. STEINKOPFF
Verlag, Darmstadt, Fortschr. physik. Chem. 9, (1964)

(82) - R.N. RICKLES
Ind. and Engng. Chem. 58 N° 6, 19,(1966)

(83)- K. KUMMERLE Chemie - Ing. Techn. 36 Nos 7, 9 et 10
736, 916, 1028, (1964)

(84) - R.E. SPARKS, T.L. BLANEY et O. LINDAN
Chem. Engng. Progr. Symp. Ser 62, 2, (1966)

(85) - R.D. STEWART, E.D. BARETTA, J.C. CERNY et H.I. MAHON
Investigative Urology 3 N° 6, 614, (1966)

.../...

(86) - L.C. CRAIG et A.O. PULLEY
Biochemistry 1 N° 1, 89, (1962)

(87) - R. MORET, A. BOUCHERLE et M. LAMBERT
C.R. des séances de la Société de Biologie 149, 719, (1955)

(88) - D.J. LYMAN Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs. 9, 92, (1963)

(89) - D.J. LYMAN Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs. 10, 17,(1964)

(90) - D.J. LYMAN, B.H. LOO et R.F. CRAWFORD
Biochemistry 3 N° 7, 985, (1964)

(91) - D.J. LYMAN et B.H. LOO
J. Biomed. Mater. Res. 1, 17, (1967)

(92) - A.V. WOLF
Science 115 N° 2982, 193,(1952)

(93) - G. W. WATT et J.D. CHRISP
Anal. Chem. 26 N° 3, 452 (1954)

(94) - A. PARIS L'Industrie chimique 581, 353, (1965)

Vu et Approuvé
et Permis d'Imprimer

NANCY, le 24 Septembre 1969

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de NANCY,

J.AUBRY